

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Física Aplicada

**MEJORA DE LA PRODUCTIVIDAD DE LA  
SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH CON  
CATALIZADORES DE Ru Y REACTORES DE  
MEMBRANA**

*TESIS DOCTORAL en Química Aplicada*

**DALIA LIUZZI**

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química Física Aplicada

**MEJORA DE LA PRODUCTIVIDAD DE LA  
SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH CON  
CATALIZADORES DE Ru Y REACTORES DE  
MEMBRANA**

*TESIS DOCTORAL en Química Aplicada*

**DALIA LIUZZI**

**Directores:**

**Dr. Sergio Rojas Muñoz**

Investigador Científico CSIC

**Dr. Francisco José Pérez-Alonso**

PhD Química-Física Aplicada UAM-CSIC

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2021



## Agradecimientos

Al igual que un átomo de carbono no es más feliz que cuando comparte sus electrones con otros cuatro átomos, quiero expresar la felicidad que me da el compartir esta Tesis Doctoral con todas las personas que me han ayudado a su consecución y también con todos aquellos que tengan la oportunidad de leerla.

Este trabajo no habría sido posible sin la ayuda de muchas personas, que, desde el ámbito personal, académico y profesional, y desde un lado del charco al otro, me han ido marcando el camino para que hoy mi Tesis Doctoral sea una realidad.

En primer lugar, quiero agradecer a mi querido Profesor Enrique Fatás, quien, entre lecciones de electroquímica y lecciones de vida en la UAM, me sugirió un laboratorio del ICP-CSIC en el que podría hacer mis prácticas. Pero no en cualquier laboratorio, sino en el de mi Director, Sergio Rojas, a quien le doy las gracias por su apoyo infinito, enseñanza e invaluable amistad. En este laboratorio también conocí a Francisco J. Pérez-Alonso (Pacucci), quien, con toda la paciencia, una inteligencia inagotable y el mejor buen humor, me enseñó todo lo que debía saber para enfrentarme a este trabajo; así que, no podía dejarlo escapar y lo fiché para

que fuese mi co-Director. Es así como me hice con este tándem de Directores que me han enseñado tanto y a los que jamás acabaré de agradecer toda su ayuda. ¡Gracias infinitas!

Para llegar al punto anterior, en el que ficho a los dos mejores Directores del mundo, ha sucedido que he estudiado la carrera de Ingeniería Química, la cual cursé en dos grandes Universidades, a las que agradezco todo lo que me han dado: la Universidad Central de Venezuela y la Universidad Autónoma de Madrid. Asimismo, quiero agradecer al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), específicamente al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), por las oportunidades laborales y de formación que me han otorgado, y que, han sido esenciales para llevar a cabo este trabajo. También quiero agradecer especialmente a Rufino Navarro, por su apoyo para continuar trabajando en el ICP-CSIC y por toda la enseñanza que me ha transmitido trabajando a su lado. Al resto de los grandes profesionales con los que contamos en el Grupo de Energía y Química Sostenibles: Miguel A. Peña, Bárbara García, José Miguel Campos, M<sup>a</sup> Consuelo Álvarez, Manuel López Granados y Rafael Mariscal, agradecerles también sus enseñanzas en las charlas de grupo, o en cualquier pasillo del ICP. Al equipo de mantenimiento por su amable servicio. A Paco Chacón, a quien declaro Tutor Técnico de mi Tesis, por toda su ayuda con los equipos del laboratorio. A Laura Pascual, por todas



las horas de TEM que tan amablemente me ha dedicado. A Ana Bahamonde y Rosa Blanco, por toda la ayuda que me han brindado. A mi Tutor, José Manuel López Poyato, también agradecerle todo el apoyo que siempre me ha brindado, así como al Coordinador del Programa de Doctorado en Química Aplicada, Jesús Rodríguez Procopio, por su ayuda en la gestión del doctorado.

En este punto quiero rescatar aquel proverbio que dice “Si caminas solo, llegarás rápido; Si caminas acompañado, llegarás lejos”, para agradecer a todas las personas que, desde el ámbito personal, me han acompañado hasta esta lejana meta. A mis amigas Inmis, Crischu, Mart y Mary por su compañía, amistad y ejemplo. A mi admirada Cristinita por enseñarme y apoyarme tanto. A Jorge, Álvaro, Elenita, Noelia, Ruth, Silvia, Diana, Gema, MariCarmen, Gofuen, Txus, Ana y las Irenes, gracias por el apoyo y los buenos momentos. A los que ya no están en el ICP, agradecerles estar allí apoyándome en los primeros pasos de este largo camino. Y, en general, a todo el personal del ICP-CSIC por toda la ayuda que me han brindado.

A mis amigos/as fuera del ICP: Laura, Rosa, Katy, Susana y Ramón, gracias por la admiración que siempre han profesado por mi trabajo. A toda mi familia, y a mi familia extendida. A mi cuñi Raquel, por hacer

posible continuar mis estudios en España. A mi madre, por apoyarme en todo el camino. A mi Fer, por ser la mejor compañía que se puede tener en este camino y en todos los caminos de mi vida, haciéndolo todo más fácil. A los que me vieron comenzar esta andadura, pero no se quedaron para ver el final:

a José Luís García Fierro,

a mi hermano Mimo,

a mi Padre.

¡Gracias totales!

## CONTENIDO

<b>Resumen</b>	<b>13</b>
<b>Introducción</b>	<b>23</b>
<b>Objetivos</b>	<b>105</b>
<b>Técnicas experimentales</b>	<b>111</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>145</b>
- <i>Identifying the time-dependent predominance regimes of step and terrace sites for the Fischer-Tropsch synthesis on ruthenium based catalysts</i>	
- <i>Ru-M (M = Fe or Co) Catalysts with high Ru surface concentration for Fischer-Tropsch synthesis</i>	
- <i>Catalytic membrane reactor for the production of biofuels</i>	
- <i>Advances in membranes and membrane reactors for the Fischer-Tropsch synthesis process for biofuel production</i>	
<b>Conclusiones</b>	<b>279</b>
<b>Anexos</b>	<b>283</b>

# Resumen

La Síntesis Fischer-Tropsch (*FTS*, *Fischer-Tropsch Synthesis*) es una reacción de polimerización para la obtención de cadenas de hidrocarburos de distintos tamaños a partir de gas de síntesis, empleando catalizadores metálicos de Fe, Co o Ru. El Ru es el más activo de los metales en la FTS, sin embargo, no se ha empleado a gran escala en plantas FT debido a su elevado coste. Los productos FT se convierten en combustibles líquidos a través de las llamadas tecnologías XtL, en las que X hace referencia a la fuente del gas de síntesis (X= C: Carbón, G: Gas Natural, B: Biomasa, W: Waste o residuos municipales). La tecnología BtL es la más atractiva desde el punto de vista de las emisiones de gases de efecto invernadero, ya que el balance de CO<sub>2</sub> es prácticamente nulo al entender que éste se ha consumido para producir la biomasa. Sin embargo, debido a la poca disponibilidad de biomasa local (en comparación con los grandes yacimientos de Gas Natural o de Carbón), la escala de las plantas BtL son menores. En este contexto, la intensificación del proceso FT juega un rol importante para la producción de biocombustibles limpios y sostenibles. La obtención de catalizadores con una mayor actividad por paso, o el diseño de reactores multifuncionales más eficientes son claros ejemplos de la intensificación del proceso FT que se requiere en las plantas

BtL. Los catalizadores de Ru multiplican, por centro activo, por 10 la actividad obtenida con catalizadores de Co, con una carga de metal hasta 7 veces menor. Por su parte, los reactores de membrana en los que la membrana no sólo actúa como contenedor del lecho catalítico, sino que también tiene una función de separación de los productos o el acondicionamiento del gas de síntesis, permiten disminuir el tamaño de las plantas BtL, y, por lo tanto, costes de operación. Éstas son algunas de las ventajas que ofrecen los catalizadores de Ru y los reactores de membrana en la FTS que se han conseguido demostrar en esta Tesis Doctoral, y que se han publicado en 4 artículos científicos. A continuación, se resume los resultados de cada uno de ellos.

1. *Identifying the time-dependent predominance regimes of step and terrace sites for the Fischer–Tropsch synthesis on ruthenium based catalysts.* Para este estudio se ha preparado una serie de catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub> y dopados con B, con distintas proporciones molares Ru:B= 1:0; 1:0,1; 1:0,25; 1:1 y 1:2, a través de la técnica de impregnación a humedad incipiente. Se han obtenido los catalizadores: Ru/TiO<sub>2</sub>, 0,1B-Ru/TiO<sub>2</sub>, 0,25B-Ru/TiO<sub>2</sub>, 1B-Ru/TiO<sub>2</sub> y 2B-Ru/TiO<sub>2</sub>. La reacción FT con catalizadores de Ru se lleva a cabo en dos tipos de centros activos en las partículas de Ru. Por un lado,

están los centros activos denominados sitios B5, en los que la disociación de CO se lleva a cabo de forma directa por el mecanismo de carburos, mientras que, en los sitios denominados de terraza, la disociación de CO se lleva a cabo por el mecanismo de disociación de CO asistida por H\*. Ambos mecanismos explican que la formación de cadenas de hidrocarburos se debe a la polimerización de especies monoméricas CH<sub>2</sub>\*, formadas por la reacción entre el C\* disociado y el H\*. La diferencia entre ambos mecanismos es la naturaleza de los intermedios de reacción, la forma de eliminación de los átomos de oxígeno, y el tipo de centro activo en la superficie de las partículas de Ru en los que está más favorecido, como se ha mencionado antes. En este trabajo se ha comprobado experimentalmente que la preferencia de un mecanismo u otro depende del tiempo de reacción. Para demostrarlo, se han bloqueado selectivamente los sitios B5 del Ru con átomos de B, ya que los estudios teóricos con DFT (*Density Functional Theory*), adsorbiendo simultáneamente B\* y CO\* o B\* y C\* en la superficie del Ru, indican que la situación más termodinámicamente favorable es aquella en la que el B\* cubre los sitios B5

mientras que los sitios de terraza son cubiertos por  $\text{CO}^*$  o  $\text{C}^*$ . Al medir la actividad de los catalizadores en función del tiempo de reacción (o *TOS*, *Time on Stream*), se observa que el catalizador sin dopar exhibe una mayor actividad inicial que los catalizadores dopados, sufriendo una fuerte desactivación hasta alcanzar valores similares a los de éstos últimos, en estado estacionario. Por su parte la actividad inicial de los catalizadores dopados es menor que la del catalizador sin dopar e inversamente proporcional a la carga de B. La actividad en estado estacionario de los catalizadores dopados es prácticamente la misma que la actividad inicial, excepto para el catalizador con la menor carga de B, la cual es ligeramente menor. Con estos resultados, y los obtenidos por DFT, se deduce que los sitios activos B5, en los que la disociación de CO se lleva a cabo de forma directa, han sido bloqueados por los átomos de B en los catalizadores dopados, y que estos sitios son responsables de la fuerte adsorción de  $\text{C}^*$  en la superficie de Ru, lo que produce su bloqueo en los primeros instantes de la reacción debido a la fuerte adsorción de especies carbonosas. En estado estacionario, la actividad del catalizador no dopado es similar

a aquella de los catalizadores dopados, los cuales sólo tienen sitios de terraza accesibles para la disociación de CO. En definitiva, la ruta de cada mecanismo de reacción depende del tiempo de reacción: durante los primeros instantes de reacción, la disociación de CO se lleva a cabo tanto en los sitios B5 como en los sitios de terraza, pero, en estado estacionario, la disociación de CO sólo se lleva a cabo en los sitios de terraza.

2. *Ru-M (M=Fe or Co) Catalysts with high Ru surface concentration for Fischer-Tropsch synthesis.* Este trabajo muestra una forma eficiente de mejorar el rendimiento de los catalizadores de Ru en la FTS en un reactor de lecho fijo, al aumentar la concentración de Ru en la superficie del catalizador. Para ello se han preparado catalizadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con promotores metálicos activos en la FTS, como lo son el Co y el Fe, a través de la técnica de reducción-precipitación. Con esta técnica se ha conseguido incorporar los metales promotores en su forma reducida. De esta manera, se logra mejorar la dispersión del Ru en comparación con la de un catalizador monometálico Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado de manera convencional por la técnica



de impregnación a humedad incipiente, y mejorar la actividad de los catalizadores bimetálicos con cargas de Ru, Co y Fe mucho menores que las publicadas en la bibliografía. Los resultados de caracterización indican que las partículas de Ru obtenidas en los catalizadores bimetálicos tienen un tamaño de partícula muy pequeño, lo que explica la alta selectividad obtenida hacia productos oxigenados, especialmente alcoholes. Por otro lado, el incremento de la selectividad a  $\text{CO}_2$  durante la reacción evidencia que el Fe en el catalizador Ru-Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha evolucionado, posicionándose sobre la superficie del catalizador y transformándose en óxido de hierro activo en la reacción WGS. El catalizador Ru-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha mostrado una actividad 5 veces mayor que la del catalizador monometálico durante las primeras horas de reacción.

3. *Catalytic membrane reactor for the production of biofuels.*

En este trabajo se propone el uso de un reactor de membrana de lecho fijo, con una membrana de Pd/Ag para el permeado selectivo de  $\text{H}_2$ , capaz de alimentar distribuidamente  $\text{H}_2$  a lo largo del lecho catalítico. Este diseño permite simplificar en un solo equipo las unidades de reacción y de

acondicionamiento del gas de síntesis para la FTS. El gas de síntesis de la biomasa tiene una relación  $H_2/CO$  que depende del método empleado para su obtención. El más comúnmente empleado es la gasificación de la biomasa, con el cual se obtiene un gas de síntesis con una relación  $H_2/CO$  aproximadamente de 1; sin embargo, la relación estequiométrica  $H_2/CO$  con catalizadores de Ru es de 2 ( $CO + 2H_2 \rightarrow -CH_2- + H_2O$ ), así que, para emplear un gas de síntesis de biomasa en la FTS con catalizadores de Ru, es necesario una etapa de acondicionamiento antes de la entrada al reactor FT para aumentar su contenido en  $H_2$ . La actividad FT se ha medido con el catalizador dopado con B, descrito en el punto anterior, con una relación molar Ru:B= 1, con el objetivo minimizar el efecto de la fuerte desactivación inicial que muestra el catalizador no dopado. Empleando el reactor de membrana de lecho fijo con alimentación distribuida de  $H_2$  se ha logrado aumentar notablemente la selectividad de productos  $C_{5+}$  disminuyendo la selectividad a  $CH_4$ , comparado con el mismo catalizador en un reactor de lecho fijo convencional, en las mismas condiciones de reacción. Se ha observado también que la elevada producción de ceras en

este reactor bloquea la membrana de Pd/Ag, impidiendo el permeado de  $H_2$  hacia el lecho catalítico, lo que causa una disminución de la actividad del catalizador con el tiempo, debido a la formación de especies carbonosas en la superficie del catalizador en presencia de altas presiones parciales de CO. Sin embargo, se ha demostrado que es posible regenerar completamente la membrana con un tratamiento térmico en  $H_2$  diluido. Adicionalmente, se ha desarrollado un modelo cinético de la actividad del catalizador de Ru dopado con B, de acuerdo a los modelos cinéticos desarrollados para un catalizador de Co en FTS.

4. *Advances in membranes and membrane reactors for the Fischer-Tropsch synthesis process for biofuel production.*

En este artículo de revisión se repasa la actualidad de los reactores de membrana en la FTS. Principalmente, se emplean dos tipos de membrana para mejorar el rendimiento de los reactores FT convencionales, a escala de laboratorio. Por un lado, están las membranas selectivas de  $H_2O$  para eliminar este abundante producto y, de esta manera, desplazar el equilibrio de la reacción FT hacia la producción de hidrocarburos, a la vez que se disminuye la desactivación

de los catalizadores de Fe y Co debido a la elevada presión parcial de  $\text{H}_2\text{O}$ , y se reduce la actividad en la reacción de desplazamiento del agua (*WGS*, *Water Gas Shift*); y, por otro lado, se emplean las membranas para la alimentación distribuida de uno de los reactantes al lecho catalítico, con el objetivo de alcanzar la relación estequiométrica óptima de la reacción a lo largo de todo el lecho y mejorar así el rendimiento del catalizador. Hasta la fecha de publicación de este artículo, sólo el trabajo del apartado 3 había demostrado de manera experimental el concepto de reactor de membrana con alimentación distribuida de  $\text{H}_2$ . En cuanto a los reactores de membrana para la eliminación selectiva de  $\text{H}_2\text{O}$ , sólo los conceptos desarrollados en patentes muestran elevados valores de conversión y selectividad hacia los productos deseados, en comparación con los reactores sin membrana. Las publicaciones de trabajos experimentales muestran que las membranas que se han desarrollado hasta el momento para la eliminación selectiva del  $\text{H}_2\text{O}$  en la zona de reacción FT no son completamente permeo-selectivas. Además de éstos, también se han desarrollado, conceptualmente, reactores de membrana de flujo forzado, en los que el

catalizador se deposita en los poros de la membrana para asegurar un buen contacto con el gas de síntesis que atraviesa dichos poros; y, reactores de membrana de doble lecho con los que se optimiza la transferencia de masa y calor entre ambos lechos.

# Capítulo 1

---

*Introducción*

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>27</b>
<b>1.1</b>	<b>JUSTIFICACIÓN</b>	<b>27</b>
<b>1.2</b>	<b>COMBUSTIBLES LÍQUIDOS DE ORIGEN NO FÓSIL. SITUACIÓN ACTUAL</b>	<b>30</b>
<b>1.3</b>	<b>TECNOLOGÍAS XTL</b>	<b>40</b>
1.3.1	GAS DE SÍNTESIS	43
1.3.1.1	Obtención de gas de síntesis	43
1.3.1.2	Limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis	45
1.3.2	SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH	46
1.3.2.1	Reacciones involucradas en la FTS	49
1.3.2.2	Metales activos	50
1.3.2.3	Uso de promotores	54
1.3.2.4	Distribución de productos	55
1.3.2.5	Mecanismos de reacción	57
1.3.2.6	Condiciones de operación	59
1.3.3	MEJORA DE LOS PRODUCTOS	61
<b>1.4</b>	<b>REACTORES</b>	<b>64</b>
1.4.1	REACTORES CONVENCIONALES	64
1.4.1.1	Reactor de lecho fijo	65
1.4.1.2	Reactor tipo slurry o de agitación	66
1.4.1.3	Reactor de lecho fluidizado	67
1.4.2	REACTORES DE NUEVA GENERACIÓN	67
1.4.2.1	Reactores de microcanales	67

1.4.2.2 Reactores de membrana	69
<b>1.5 CATALIZADORES DE RU PARA LA SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH</b>	<b>72</b>
1.5.1 SITIOS ACTIVOS Y MECANISMOS DE REACCIÓN	72
1.5.2 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE RU.	75
1.5.3 USO DE PROMOTORES	77
1.5.4 EFECTO DEL SOPORTE	79
1.5.5 DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN	82
<b>4.6. REFERENCIAS</b>	<b>83</b>



# 1 Introducción

## 1.1 Justificación

El uso de rutenio (Ru) en el diseño de catalizadores para la FTS es siempre un tema controvertido debido a su elevado coste, en comparación con los otros dos metales que actualmente se emplean en los catalizadores a nivel industrial: el cobalto (Co) y el hierro (Fe). Entre los metales de transición empleados en estos catalizadores para la FTS, Co y Ru son los que presentan unas propiedades más parecidas entre sí en cuanto a la naturaleza del catalizador (soportado), régimen de FTS a baja temperatura entre 200 y 250 °C (LT-FTS, Low Temperature FTS) y composición de gas de síntesis empleado ( $H_2/CO=2$ ). Al igual que el Ru, el Co es también un metal crítico reconocido por la Unión Europea [1], por lo que ha de evitarse su uso. A fecha de febrero de 2021, el precio del Ru (386 €/ozt) es aproximadamente 230 veces más alto que el del Co (1,7 €/ozt) [2]. Sin embargo, la actividad intrínseca del Ru es 10 veces mayor que la del Co, 0,2 vs. 0,02 s<sup>-1</sup>, respectivamente (a 40 bar y 250 °C el Ru y 35 bar y 210 °C el Co) [3,4]. Por otro lado, en un catalizador típico industrial usado en el proceso FTS, la carga másica óptima de Co está entre un 20 y un 22 % en peso mientras que el contenido másico metálico en los catalizadores de Ru es sensiblemente menor, rondando el 3 % de Ru en peso. Además, los catalizadores de Co usan como promotores metales nobles, por lo que su formulación contiene típicamente un 0,5 % de platino (Pt) (1470 €/ozt) o renio (Re), cuyos costes son alrededor de 4 veces superiores al del Ru. Aparte de su composición, el comportamiento y la selectividad a distintas

fracciones de producto de los catalizadores durante la FTS son factores fundamentales a considerar a la hora de su posible implementación a nivel industrial. Así, los catalizadores de Ru aumentan la selectividad hacia la producción de hidrocarburos de cadena larga, disminuyendo la producción de metano y de productos oxigenados comparado con los catalizadores de Co en la FTS [5]. Otra gran ventaja del Ru frente al Co es su mayor capacidad de hidrogenación y de efecto spillover; esto permite un mejor aprovechamiento del H<sub>2</sub> con los catalizadores de Ru en reacción, e incluso en la etapa de activación del centro activo, ya que la temperatura de reducción del Ru es casi la mitad que la necesaria para reducir el Co.

Como se verá más adelante, la viabilidad de los procesos industriales para la síntesis de combustibles sintéticos (XtL) está dominada por la economía de escala. Esto hace que las plantas comerciales de *Gas to Liquids* (GtL) y *Carbon to Liquids* (CtL) posean enormes capacidades de producción de hasta 100.000 bpd, lo que implica un uso elevado de catalizador, 500 toneladas de Co y 2,5 toneladas de Pt. En este contexto sería impensable utilizar catalizadores de Ru. Sin embargo, esta aproximación no es válida en el proceso *Biomass to Liquids* (BtL) ya que, debido a la baja disponibilidad de biomasa local, en comparación con el gas natural o el carbón, y la menor disponibilidad de Ru en la Unión Europea, comparado con el Co o el Fe, es necesario disminuir la escala de las plantas BtL en varios órdenes de magnitud, lo que implica un menor uso de catalizador. Para compensar la pérdida de la economía de escala, las plantas para la producción de biocombustibles avanzados necesitan diseñarse para aumentar su productividad, en concreto usando catalizadores que permitan una alta conversión por paso, y una mayor

selectividad hacia la fracción de producto deseada, así como el empleo de reactores con mayor capacidad de producción.

Además, la robustez de los catalizadores de Ru en la FTS es mucho mayor que la de los catalizadores de Co, ya que el Co presenta un mayor número de mecanismos de desactivación en comparación con el Ru. La desactivación del catalizador de Co viene dada principalmente por (i) la oxidación y sinterización de las partículas de Co debido a la abundante producción de agua en la FTS [6–8], (ii) por la formación de especies inactivas debido a la fuerte interacción metal-soporte entre el óxido de Co y los principales soportes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ ), o la formación de espinelas irreducibles  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  durante la preparación del catalizador [9], y, finalmente, (iii) por el bloqueo de sus centros activos debido a la formación de especies carbonosas en la superficie del catalizador. Por su parte, el mecanismo de desactivación de los catalizadores de Ru se debe, principalmente, a la formación de depósitos de carbono en sus centros activos, ya que el agua producida en la reacción FT, lejos de ser un hándicap, tiene más bien un efecto promotor con catalizadores de Ru, mejorando la selectividad hacia cadenas más largas de hidrocarburos y disminuyendo la producción de metano [10]. De hecho, son muchos los autores que han empleado el Ru como promotor en catalizadores de Co para prevenir su desactivación en la FTS [11–19]. Todo esto implica que los esfuerzos para reactivar los catalizadores de Co sean mayores que los empleados para reactivar el Ru, y que tengan un mayor impacto en el coste de producción de hidrocarburos a través de la FTS [20].

En este contexto, los catalizadores basados en Ru ofrecen muchas ventajas respecto a los catalizadores de Co y podrían ser viables como catalizadores para el proceso FTS en plantas BtL, ya que todos estos

factores contribuyen a la disminución de los costes de producción de biocombustibles avanzados a través de la tecnología Fischer-Tropsch con catalizadores basados en Ru, y justifican que se siga investigando en esta área para explotar todo el potencial de este metal altamente activo y selectivo.

## **1.2 Combustibles líquidos de origen no fósil. Situación actual**

El *calentamiento global* ha producido un aumento de las temperaturas en el planeta, y se prevé que sigan aumentando en los próximos años, lo cual incide negativamente en los sistemas (i) físicos, como el deshielo de los polos, causante de las inundaciones y sequías, erosión de las costas y la subida del nivel del mar; (ii) biológicos, entre los que contamos con la muerte de la flora y fauna de los ecosistemas terrestres y marinos, lo que se traduce en incendios forestales y desplazamientos de la flora y fauna, y, finalmente, (iii) humanos, afectando y destruyendo las cosechas, produciendo enfermedades y muerte, y provocando migraciones de desplazados climáticos [21]. El calentamiento global del planeta se debe, mayoritariamente, al aumento de los gases de efecto invernadero de origen antropogénico, como el dióxido de carbono, el metano, compuestos halogenados, el ozono troposférico y el óxido nitroso. Estos gases provienen mayoritariamente de los sectores de la obtención de energía (25,9 %), la industria (17,4 %), la gestión forestal (17,4 %), la agricultura (13,5%) y el transporte (13,1 %).

Las principales fuentes de energía que la humanidad ha empleado son los combustibles de origen fósil, como el petróleo, el carbón y el gas

natural. Para disminuir la enorme huella de carbón que produce la obtención de energía de origen fósil, se emplean otras fuentes que son menos contaminantes y renovables, es decir, sostenibles. El concepto de *desarrollo sostenible* surge por primera vez en 1983 en el Informe Brundtland [22], emitido por Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, de la Asamblea General de las Naciones Unidas, el cual se definió como “un desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para atender sus propias necesidades”. Posteriormente, en 1997, en la III Conferencia de las Partes del Convenio Marco sobre Cambio Climático, conocido como el Protocolo de Kyoto [23], se acordó la obligación de 125 países a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, hidrofluorocarbonos (HFC) y perfluorocarbonos (PFC y SFC). Todos los años, con excepción de este último, debido a la situación de pandemia global, se continúa celebrando la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático con el objetivo de acordar acciones para lograr la estabilización de las concentraciones de los gases de efecto invernadero en la atmósfera. El último acuerdo global legalmente vinculante en relación al cambio climático se logró en París, *Acuerdo de París 2015*, con el objetivo de limitar el calentamiento global por debajo de los 2 – 1,5 °C [24]. Pero, a pesar de las numerosas políticas llevadas a cabo para desacelerar el cambio climático y crear un futuro sistema energético sostenible a nivel global, aún estamos lejos de alcanzarlo. Para alcanzar dichos objetivos, se deben reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en un 70 %, empleando otras fuentes de energías alternativas a las de origen fósil, como las energías renovables [25].

Las energías renovables son formas de energía primaria que por ser de fácil reposición o por su naturaleza permanente resultan prácticamente inagotables. Las fuentes de energías renovables se caracterizan por ser abundantes y muy distribuidas, por lo general tienen un precio estable y carácter modular, pero, sobre todo, tienen un bajo impacto ambiental. Las principales fuentes de energía renovables son: energía hidráulica, eólica, solar, geotérmica, marina y bioenergía.

En la Figura 1.1 se representa la evolución de la capacidad mundial de generación de energía de las distintas fuentes de energía renovable en los últimos años.

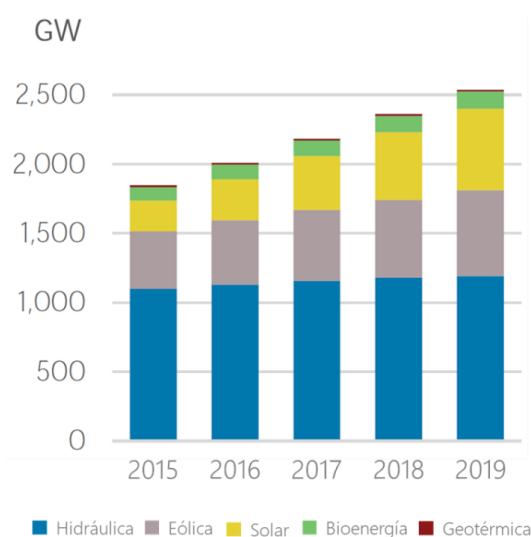


Figura 1.1 Crecimiento de la capacidad de las energías renovables en los últimos años [26]

La energía solar ha incrementado su capacidad de producción de energía de forma continua desde el año 2015 hasta alcanzar un incremento de 98 GW (+ 20%) en el 2019, seguida de la energía eólica con 59 GW (+ 10%). La capacidad de la energía hidráulica aumentó en 12 GW (+ 1%) y

la bioenergía en 6 GW (+ 5%). La energía geotérmica aumentó en algo menos de 700 MW (Figura 1.1).

De las distintas fuentes de energía renovable, la bioenergía es la que se abarca en esta tesis doctoral. La bioenergía es la energía que se obtiene de la biomasa, y representa una importante parte del uso de energías renovables en la actualidad y a medio plazo. La biomasa es la materia de origen biológico que no ha sufrido transformaciones profundas en su composición, a diferencia del carbón y el petróleo, que comparten su origen biológico, pero que han sufrido procesos de mineralización. La energía de la biomasa tiene su origen en la energía solar, la cual es captada por las plantas a través de la fotosíntesis para su transformación en energía química; y es en la fotosíntesis donde radica el gran atractivo de la biomasa como fuente de energía renovable, ya que a través de este proceso es capaz de capturar el CO<sub>2</sub> de la atmósfera y transformarlo en energía química, que se acumula y transporta a través de diferentes compuestos orgánicos. El enorme potencial energético de la biomasa se aprovecha en forma de *biocombustibles*, los cuales se obtienen por su tratamiento mediante procesos físicos, químicos, termoquímicos y/o biológicos. Los biocombustibles se clasifican como:

- i) Biocombustibles de primera generación: para su obtención se emplea biomasa con un alto contenido en azúcares, almidón y aceites transformables en biocombustibles, como el bioetanol o biodiesel, a través de tecnologías relativamente sencillas, como la transesterificación o la fermentación. Se cultiva en tierras fértiles, lo que supone un importante conflicto ético ya que compite con los cultivos destinados a la alimentación [27].

- ii) Biocombustibles de segunda generación: se obtienen de biomasa lignocelulósica o cultivos leñosos como residuos y desechos agrícolas, los residuos de la producción de bioetanol, desechos forestales, sólidos municipales y de industrias de la madera, papel, cartón y textiles [28]. La tecnología requerida para transformar la biomasa de segunda generación en biocombustibles líquidos es más compleja ya que comprende distintos procesos químicos y físicos como la gasificación de la biomasa para la obtención del gas de síntesis y su transformación en hidrocarburos a través de la síntesis Fischer-Tropsch. También se considera dentro de esta generación de biocombustibles el bioetanol producido a partir de biomasa celulósica, llamado bioetanol de segunda generación. Entre las principales ventajas de la biomasa de segunda generación destacan que ofrece una gran diversidad de fuentes de obtención, no compite con cultivos para la alimentación y ayuda a reactivar la economía en zonas rurales.
- iii) Biocombustibles de tercera generación: es el producido a partir de las algas con un contenido en aceite natural superior al 50 %. Como ventajas destacan la no competencia con los suelos cultivables, ya que esta biomasa se cultiva en el agua, y que, una vez realizada su función, se puede reaprovechar para la producción de biocombustibles de segunda generación [29].
- iv) Biocombustibles de cuarta generación: son biocombustibles que se producen a partir de biomasa modificada para aumentar su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Suele ir de la



mano con la tecnología de captura y almacenamiento del carbón, CCS (Carbon Capture and Storage) o la energía solar a nivel de materia prima. Un ejemplo lo constituye el desarrollo de plantas como el eucalipto, con 3 veces mayor capacidad de almacenamiento de CO<sub>2</sub> que la usual [30]. Esta generación de biocombustibles se encuentra en su primera fase de investigación, pero su potencial para conseguir reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> es indiscutible [31,32].

Los biocombustibles representan por tanto una excelente fuente de energía para acabar con la dependencia de los combustibles de origen fósil y ayudar a disminuir el calentamiento global. Sin embargo, se necesita un esfuerzo mucho más intenso y concertado, particularmente en su aplicación en sectores para los que la bioenergía podría proporcionar soluciones clave (transporte marítimo, aviación y diversas aplicaciones industriales). Un ejemplo de ello se observa en la Figura 1.2: el consumo de biocombustibles líquidos alcanzaría los 652000 millones de litros en el año 2050, frente a los 136000 millones de litros en 2017 [33].

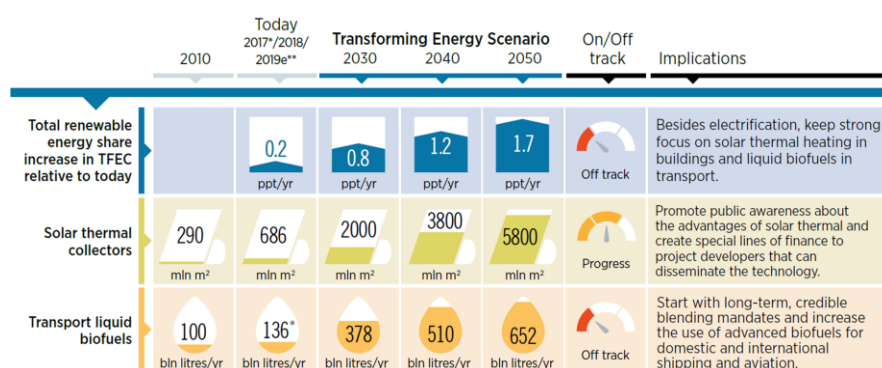


Figura 1.2 Seguimiento del progreso de los indicadores clave del sistema energético para lograr la transformación energética global [33].

En la Figura 1.3 se muestran los distintos sectores industriales en los que el uso de las energías alternativas es indispensable para lograr su descarbonización, así como la solución planteada para lograrlo.

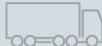







	Sectors	Key solutions
	Road freight transport	Direct electrification, green hydrogen, biofuels
	Aviation	Biofuels, synfuels from green hydrogen, electrification
	Shipping	Synfuels from green hydrogen, biofuels, electrification
	Iron and steel	Green hydrogen, CCS, biomass, circular economy
	Chemicals and petrochemicals	Biomass, green hydrogen, circular economy
	Aluminium	Electrification, circular economy
	Cement and lime	CCS, circular economy, renewable energy and waste
	Greening the gas system	Green hydrogen, synthetic methane from green hydrogen, cleaned biogas

Figura 1.3 Soluciones clave para la descarbonización de distintos sectores industriales

En los 3 primeros sectores expuestos en la Figura 1.3, es decir, en los sectores de transporte de mercancías por carretera, la aviación y el transporte marítimo, la participación de la bioenergía para la producción de biocombustibles es fundamental para lograr los objetivos de descarbonización planteados para los años 2030 y 2050. Por su parte, el sector del transporte individual, que no se muestra en la figura 1.3, se volverá mucho más electrificado, pero no en todas partes, ni todo a la vez, así que se prevé que habrá una gran necesidad de biocombustibles en las próximas décadas. Si bien los vehículos eléctricos dominarán las flotas de vehículos ligeros y serán alimentados cada vez más por electricidad

renovable, solo podrán acceder a los mercados con redes de energía bien desarrolladas e infraestructura para su carga. Por lo tanto, todas las formas de biocombustibles para el sector del transporte individual deben desarrollarse más ampliamente como una solución climática inmediata [34]. Los demás sectores expuestos en la Figura 1.3, son:

- a) Transporte de mercancías por carretera. Actualmente, el transporte de mercancías (camiones, barcos y trenes) representa más del 40% de la demanda total de energía del transporte. Los biocombustibles ya se están comercializando para camiones en algunos países, pero persisten las principales barreras para la producción y adopción generalizadas. Entre los biocombustibles empleados en el sector de mercancías por carretera, se encuentran: (i) el bioetanol, producido a partir de la fermentación de biomasa rica en azúcares o almidón, el cual se emplea en mezclas con combustibles fósiles; (ii) el biodiesel, producido por esterificación de aceites de origen vegetal o animal, que se emplea en mezclas con combustibles de origen fósil, o 100 % puro; (iii) Diesel renovable (*Hydrotrated Vegetable Oil, HVO*), se produce por el hidrotratamiento de aceites vegetales o animales, produciendo un diésel de composición similar al de origen fósil; (iv) Biogás, producido por fermentación anaeróbica o digestión de materia orgánica, como los residuos urbanos [35]; y, (v) Dimetil éter (*DME*), producido por la gasificación de la biomasa, el cual se emplea como sustituto del diésel [36].
- b) Aviación. La aviación, y el uso de combustible para aviones en particular, es una de las fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero de más rápido crecimiento. Actualmente (antes del período de la pandemia del COVID-19), las emisiones de la

aviación suponían alrededor de 0.9 Gt de CO<sub>2</sub> por año, o 2-3% de las emisiones globales, y se estima que alcanzarán un 5 % en el 2050 [37,38]. Las emisiones de la aviación pueden reducirse en un 1,5% anual a través de la mejora de la eficiencia del combustible en nuevos aviones, modificaciones de aviones, reestructuración del aeropuerto y sistemas de navegación optimizados. Sin embargo, una reducción significativa de las emisiones a más largo plazo requeriría que las aerolíneas utilicen más combustibles renovables y sostenibles, como los biocombustibles desarrollados para aviones a reacción. Aunque se están desarrollando tecnologías de propulsión alternativas sostenibles y limpias, como aviones eléctricos o solares para vuelos de larga distancia, combustibles sintéticos o incluso hidrógeno criogénico como combustible, es poco probable que estas opciones estén listas para su uso en un futuro próximo. Los biocombustibles para aviones a reacción, conocidos en la industria como bio-jet fuels, son, por lo tanto, la única opción actualmente disponible para lograr reducciones significativas en las emisiones de la aviación. Los bio-jet fuels aprobados por ASTM (*American Standard for Testing and Materials*) son: lípidos hidrogenados (*HEFA-SPK*), queroseno de parafina sintética Fischer-Tropsch (*FT-SPK*), queroseno de parafina sintética Fischer-Tropsch con alquilación aromática (*FT SPK/A*), todos éstos con una mezcla máxima del 50%, y otros, como los azúcares *Bio-chem* (*HFS-SIP*) con una mezcla máxima del 10%, *Alcohol to Jet* (*ATJ-SPK*) con una mezcla máxima del 30%; en los que la mezcla se realiza con combustible para aviones a base de petróleo [39]. El uso hipotético de combustibles de queroseno parafínico sintético puro (100% SPK), como los

combustibles producidos a partir de Fischer-Tropsch, tienen el potencial de reducir el consumo de energía de las aeronaves en un 0,3% [40].

- c) Transporte marítimo. En promedio, el sector del transporte marítimo es responsable de alrededor del 3% de las emisiones globales anuales de gases de efecto invernadero. En ausencia de políticas de mitigación adecuadas, la Organización Marítima Internacional (OMI) estima que las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas con el sector de envío por barco podrían crecer entre un 50% y un 250% para 2050. En este contexto, la OMI establece que las emisiones de CO<sub>2</sub> deben reducirse al menos en un 50% para 2050, en comparación con 2008 [41]. Por lo tanto, para reducir las emisiones, el sector del transporte marítimo necesitaría evolucionar hacia el uso de combustibles renovables o medios alternativos de propulsión. Los biocombustibles líquidos representan una tecnología madura, y tanto los motores existentes de los buques como la infraestructura portuaria requerirían pocos ajustes para su uso, que puede tener considerables beneficios de reducción de emisiones, empleándolos incluso como mezclas con combustible de origen fósil.
- d) Otros sectores energéticos: En los sectores del hierro y el acero, el del cemento, así como en el de los productos químicos y petroquímicos, las emisiones de gases de efecto invernadero pueden reducirse con el uso, en menor medida, de biocombustibles.

La CE reconoce que en 2050 será imposible alcanzar la descarbonización completa del transporte en todos sus sectores. Los biocombustibles obtenidos a partir de la síntesis Fischer-Tropsch pueden

tener un papel clave en la descarbonización de sectores clave como el transporte de mercancías por carretera, la aviación o el transporte marítimo.

## 1.3 Tecnologías XtL

El término XtL agrupa una serie de tecnologías cuya parte central es la transformación del gas de síntesis en hidrocarburos a partir del proceso Fischer Tropsch. Dichas tecnologías se diferencian en la fuente del gas de síntesis, que puede ser de origen fósil como el carbón (CtL o *Coal to Liquids*) o el gas natural (GtL, *Gas to Liquids*), siendo estas tecnologías las más desarrolladas a nivel industrial en la actualidad. Debido a las elevadas emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a los procesos CtL y GtL, especialmente al primero, se están desarrollando tecnologías que usen fuentes de gas de síntesis de origen renovables, concretamente la biomasa (BtL, *Biomass to Liquids*) o residuos sólidos urbanos o residuos de empresas cárnicas (WtL, *Waste to Liquids*). Todos ellos se conocen como procesos XtL, término que engloba a todas las tecnologías, con independencia de la procedencia del gas de síntesis, que comprenden una serie de procesos termoquímicos y que tienen los siguientes bloques de procesos en común:

1. Obtención del gas de síntesis. Se obtiene por gasificación (de biomasa, carbón) o reformado de gas natural a alta temperatura. Incluye la limpieza y el acondicionamiento del gas de síntesis para obtener un gas puro con una relación volumétrica  $H_2/CO$  entre 1,3 y 2,0.

2. Síntesis Fischer Tropsch. Es la transformación catalítica del gas de síntesis en un pool de hidrocarburos conocido como crudo sintético o

syncrude. La composición del mismo depende de las condiciones de reacción (catalizador, relación  $H_2/CO$ , T, P). El proceso incluye el reciclado del gas de síntesis no transformado.

3. *Upgrading/Refining*. Es la etapa (o serie de etapas) final del proceso XtL en la que el crudo sintético se transforma en el producto o fracción de productos deseada: olefinas de cadena corta, combustibles (gasolina, combustibles de aviación o diésel), lubricantes o ceras.

El diseño de plantas para la producción de combustibles líquidos de origen no fósil puede emplear tecnologías XtL de forma individual o combinaciones de ellas. Un ejemplo del empleo de combinaciones de tecnologías XtL es la CBtL, en la cual se mezcla biomasa y carbón como materia prima, ya que ambas materias pueden ser gasificadas en un solo reactor. De esta manera se hace un buen uso de un recurso local de una zona, como puede ser el carbón, pero cuyos combustibles tienen una huella de carbón el doble que los de origen fósil, el cual, al mezclarlo con una fracción de biomasa, se obtienen combustibles más limpios y económicamente competitivos [42].

En la Figura 1.4 se representa un esquema de una planta con tecnología BtL.

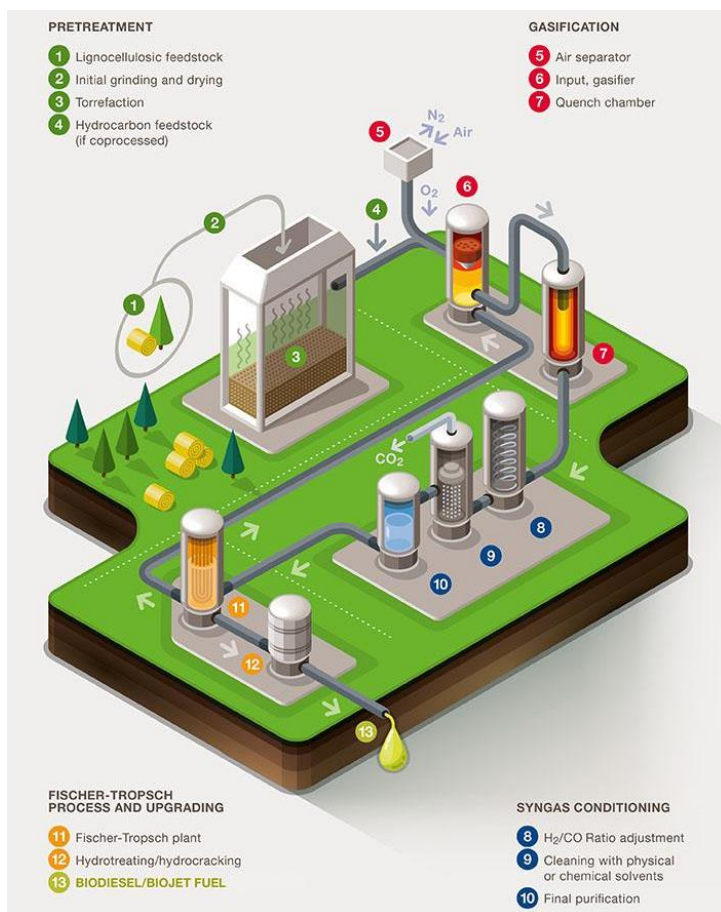


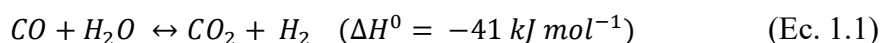
Figura 1.4. Esquema de la planta BtL BioTFuel [43]

Como se observa en la Figura 1.4, la FTS es sólo uno de los procesos involucrados en las XtL. En los siguientes apartados se describirán extensamente cada una de estos procesos: la obtención, limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis, la síntesis Fischer-Tropsch para obtener cadenas de distintos tamaños de hidrocarburos, y el proceso de mejora del crudo sintético (upgrading) para obtener los distintos combustibles.



### 1.3.1 Gas de síntesis

El gas de síntesis es una mezcla de  $H_2$ , CO (y  $CO_2$ ) que se obtiene de diversas fuentes de energía primaria, como el carbón, el gas natural o la biomasa. La mezcla de CO e  $H_2$  en proporción estequiométrica es el punto de partida para la reacción de Fischer-Tropsch. La relación estequiométrica  $H_2/CO$  necesaria en la FTS varía en función del catalizador empleado, dependiendo de si es o no activo en la reacción de desplazamiento del agua (*WGSR*, *Water Gas Shift Reaction*):



Con catalizadores no activos en la WGSR, como el Co y el Ru, la relación estequiométrica  $H_2/CO$  es 2,15, aproximadamente. En cambio, con catalizadores de Fe, muy activos en la WGSR y su inversa (*rWGSR*), esta relación cambia, y depende mucho de la temperatura de reacción. A bajas temperaturas, la relación estequiométrica  $H_2/CO$  es 1,7, mientras que, a altas temperaturas, debido a que la WGSR ocurre muy rápido, ésta alcanza el equilibrio, así que cierta fracción de C proveniente del  $CO_2$  también reacciona, primero a través de la *rWGSR* y después a través de la FTS, y la relación estequiométrica involucra también al  $CO_2$ , según la expresión  $H_2/(2CO+3CO_2) = 1,05$  [44].

#### 1.3.1.1 Obtención de gas de síntesis

Las distintas tecnologías para obtener el gas de síntesis han evolucionado en el tiempo en función de la demanda de la sociedad por energías cada vez más limpias y sostenibles. La primera fuente para la obtención de gas de síntesis para la FTS fue el carbón, a principios del siglo XX en Alemania, a través de su gasificación [45]. En este proceso se

producen, además de CO e H<sub>2</sub>, otras especies secundarias como el CO<sub>2</sub>, metano, benceno, fenoles y alquitrán. El carbón, a pesar de ser la menos limpia de las fuentes para la producción de gas de síntesis, se sigue empleando en algunos países debido a su elevada disponibilidad local. La relación H<sub>2</sub>/CO de los gases producidos a partir del carbón es de 1-1,4, insuficiente para la reacción de Fischer-Tropsch, así que, para corregirla, es necesario agregar más H<sub>2</sub> obtenido por otras fuentes, o instalando una unidad WGS antes de la entrada al reactor FT [46]. Después del carbón, la siguiente fuente de energía que se empleó industrialmente para producir gas de síntesis fue el gas natural, el cual es una mezcla de distintos hidrocarburos, siendo el más abundante el metano. La ventaja de éste frente al carbón es que produce un gas de síntesis con una elevada concentración de H<sub>2</sub> y que no produce hollín. Sin embargo, una importante desventaja de esta fuente es su escasa disponibilidad geográfica, ya que abundantes yacimientos de gas natural se encuentran alejados de los núcleos con alta demanda energética [47]. Dependiendo de la tecnología empleada para producir gas de síntesis a partir del gas natural, se obtiene un gas con una relación H<sub>2</sub>/CO distinta. Así, a partir del reformado del metano con vapor se obtiene una relación H<sub>2</sub>/CO de aproximadamente 3, por oxidación parcial el valor obtenido es 2 y, finalmente, por reformado autotérmico se obtiene un gas con H<sub>2</sub>/CO = 1, sin embargo, este valor se puede modular modificando la relación metano/oxígeno inicial [48,49]. Por último, el uso de la biomasa se presenta como una fuente óptima para la obtención gas de síntesis para la producción de biocombustibles por múltiples razones entre las que destacan no depender de un país para su explotación, su carácter renovable, sus emisiones neutras de CO<sub>2</sub> y una producción de gas de síntesis con un valor de relación H<sub>2</sub>:CO cercano al

estequiométrico para la síntesis Fischer-Tropsch, aunque esto depende mucho de la tecnología empleada para su obtención [50].

### 1.3.1.2 Limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis

El gas de síntesis puede contener ciertas impurezas que afectan a la actividad del catalizador (envenenamiento por S, N, Cl, etc.) o al reactor (obstrucción por partículas sólidas) en el proceso Fischer-Tropsch. En la Tabla 1.1 se muestran los principales contaminantes y la concentración a partir de la cual pueden afectar a los catalizadores empleados en la FTS además de las tecnologías empleadas para su eliminación del gas de síntesis.

Tabla 1.1 Principales contaminantes de los catalizadores empleados en la síntesis Fischer-Tropsch y métodos para su limpieza [50].

Contaminante	Límite	Métodos de limpieza
Hollín	0 ppb	Ciclones, filtros metálicos
Alcalinos (halogenados)	< 10 ppb	Lecho de carbón activo
Alquitrán	< punto de rocío	Craqueo térmico; depurador de aceite
BTX	< punto de rocío	
Compuestos halogenados (HCl, HBr, HF)	< 10 ppb	Depurador de agua; carbón activo
Compuestos nitrogenados	< 1 ppm	
NH <sub>3</sub>		Depurador de agua
HCN		Lecho de carbón activo e hidrólisis
Compuestos sulfurados	< 1 ppm	
H <sub>2</sub> S		Lecho de barrera de ZnO; unidad Claus
COS		Lecho de carbón activo e hidrólisis

El  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{CO}_2$  también son objeto de limpieza del gas de síntesis, ya que su exceso afecta al rendimiento de los catalizadores de Co, en el caso del  $\text{H}_2\text{O}$ , y de Fe cuando la cantidad de  $\text{CO}_2$  no es estequiométrica. Sin embargo, el  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{CO}_2$  no envenenan los catalizadores basados en Ru, aunque la presencia de estas especies disminuye la presión parcial de CO e  $\text{H}_2$ , disminuyendo el rendimiento catalítico en la FTS, es por esto que deben ser eliminados antes del reactor [51].

### 1.3.2 Síntesis Fischer-Tropsch

La Síntesis Fischer-Tropsch nace de la demanda de combustible durante la segunda Guerra Mundial, entre los años 1939 y 1945. Fischer y Tropsch, ambos científicos del Kaiser Wilhem Institute en Berlín, investigaban la reacción para la producción de *synthol*, una mezcla de alcoholes, aldehídos e hidrocarburos, a 400-450 °C y 100-150 atm. Al reducir la presión y empleando catalizadores bimetalicos de Fe y Co observaron que se obtenía una mezcla de cadenas de hidrocarburos de distintos tamaños a través de una reacción de polimerización a partir de CO e  $\text{H}_2$ ; la reacción fue llamada desde entonces *Síntesis Fischer-Tropsch* [45]. Dicho proceso fue empleado en numerosas plantas para la producción de materia prima para la industria química y combustibles a gran escala a partir del carbón. Entre los años 30 y 40, una planta con una producción de 1000 toneladas al año de diésel y petroquímicos fue construida en Alemania, así como tres plantas en Japón con una capacidad total de 110000 toneladas al año de hidrocarburos. Después de la Segunda Guerra Mundial, el proceso se empleó también en los Estados Unidos en diversas plantas para la producción de combustibles [52]. Posteriormente, debido al descubrimiento de nuevos y abundantes yacimientos petrolíferos en distintos puntos del planeta, los combustibles sintéticos producidos a

través de la FTS quedaron relegados a favor de los combustibles fósiles, mucho más económicos de producir. Sin embargo, en la década de los 50, Sudáfrica sufría un embargo internacional que le impedía importar petróleo, así que, para satisfacer la demanda de energía del mercado nacional y hacer uso de sus grandes reservas de carbón, se fundó la empresa Sasol (Suid Afrikaanse Steenkool en Olie) para la producción de combustibles haciendo uso de catalizadores de Fe. Posteriormente, Sasol inauguró otras dos plantas a principio de los años 80, formando un gran complejo Fischer-Tropsch, en Secunda (Sudáfrica) [53].

A partir de entonces, y a pesar de los bajos precios del petróleo de los años 90, se proyectaron nuevas plantas basadas en la síntesis Fischer-Tropsch debido a las implicaciones medioambientales del uso del petróleo, a las que se ha hecho referencia en la sección 1.2 de esta tesis. En la Tabla 1.2 se enumeran todas las plantas FT que existen a nivel mundial ordenadas por el año de inauguración.

Tabla 1.2 Plantas de síntesis FT establecidas comercialmente [54,55]

<b>Empresa</b>	<b>Ubicación</b>	<b>Capacidad (bpd)</b>	<b>Materia prima</b>	<b>Puesta en servicio</b>
<b>Sasol</b>	Sasolburg	2500	Carbón	1955
<b>Sasol</b>	Secunda	85000	Carbón	1980
<b>Sasol</b>	Secunda	85000	Carbón	1982
<b>Mossgas</b>	Mossel bay	30000	GN	1992
<b>Shell</b>	Bintulu	12500	GN	1993
<b>Sasol/Qatar</b>	Qatar	34000	GN	2006
<b>Petroleum</b>				
<b>SasolChevron</b>	Escravos	34000	GN	2007
<b>Shell</b>	Qatar	140000	GN	2011
<b>Yitai Coal</b>	China	40000	Carbón	2015
<b>Company</b>				

<b>Shenhua Group Corporation</b>	China	80000	Carbón	2016
<b>Clean Carbon Industries</b>	Mozambique	65000	Carbón	2020

Como se observa en la Tabla 1.2, en la actualidad no existen plantas a nivel industrial cuya materia prima sea la biomasa para la producción de biocombustibles avanzados. Sin embargo, existen varios proyectos en activo para la construcción de biorefinerías con tal fin empleando procesos termoquímicos. La empresa KAIDI está construyendo en Finlandia una bio-planta para la producción de diesel (75 %) y gasolina (25 %) [56]. VELOCYS, en Oregon (EEUU), para la producción de diésel, combustibles para la aviación, nafta y ceras [57]. También en Estados Unidos, Fulcrum Bioenergy está construyendo una planta para una producción de 715 bpd de combustible para la aviación a partir de residuos sólidos municipales y FTS. El proyecto BioTFuel plantea la construcción de una planta a escala industrial para la producción de diésel y combustibles para la aviación a partir de biomasa de segunda generación en Dunkirk, Francia [43]. En España, Repsol desarrollará una planta en Bilbao para la producción de 50 barriles al día de combustibles sintéticos, en su primera etapa, a partir de H<sub>2</sub> verde y captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> (CCS, *Carbon Capture and Storage*) con tecnología FTS (Figura 1.5).

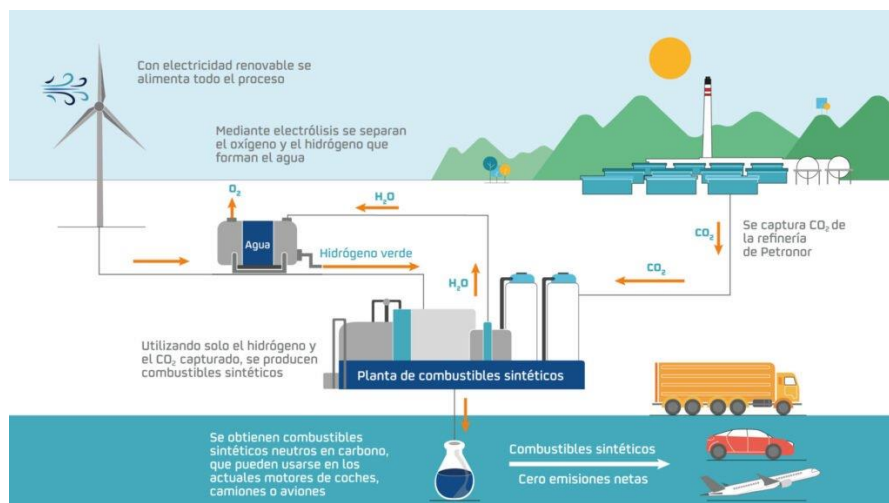
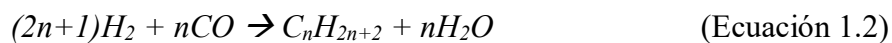


Figura 1.5. Esquema de la planta de combustibles sintéticos de Repsol, Bilbao, España [58].

### 1.3.2.1 Reacciones involucradas en la FTS

La Síntesis Fischer-Tropsch es considerada una reacción de polimerización en la que el CO y el H<sub>2</sub> dan lugar a una unidad monomérica –CH<sub>2</sub>–, que es readsorbida para continuar creciendo, dando lugar a la formación de cadenas de parafinas, olefinas y distintos productos oxigenados. Inevitablemente, también intervienen otras reacciones [59]. A continuación, se describen todas ellas:

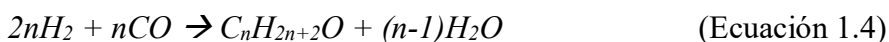
#### 1. Formación de parafinas



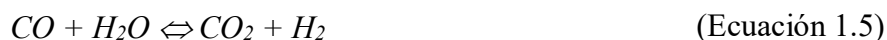
#### 2. Formación de olefinas



#### 3. Formación de alcoholes



**4. Reacción de desplazamiento del gas de agua (water-gas shift, WGS)**



**5. Reacción de desproporción de CO (Reacción de Boudouard)**



**6. Oxidación/Reducción del catalizador**



**7. Formación de carburos**



La reacción de producción del primer monómero (Ecuación 1.2) es altamente exotérmica, con una entalpía de reacción de -150 kJ por mol de CO convertido. El agua producida se puede transformar en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a través de la reacción WGS (Ecuación 1.5), si se emplean catalizadores con metales activos para esta reacción, como es el caso del Fe. Esto podría suponer una ventaja cuando el gas de síntesis empleado tiene una relación H<sub>2</sub>/CO < 2, de no ser porque también se produce CO<sub>2</sub>. La formación de alcoholes (Ecuación 1.4), la reacción WGS y la reacción de Boudouard (Ecuación 1.6), son reacciones secundarias e indeseables en la FTS.

*1.3.2.2 Metales activos*

La reacción Fischer-Tropsch es una reacción catalítica, en la que se emplean metales de los grupos VIII a X de la tabla periódica como catalizadores. Solo los catalizadores basados en Fe, Co y Ru son suficientemente activos y/o selectivos para la producción de hidrocarburos



superiores a partir de la hidrogenación de CO en la FTS. El Co y el Ru son activos cuando están presentes en su estado metálico. Sin embargo, el Fe metálico no es estable en condiciones de reacción FT, sino que se convierte durante la reacción en carburos de hierro, responsables de la producción de hidrocarburos. El rutenio es el metal más activo para la FTS, y a pesar de que hasta el momento no se ha empleado a escala industrial, su amplio estudio en el laboratorio denota un gran interés para su aplicación en la industria, sobre todo en plantas BtL (*Biomass to Liquids*). En la sección 1.5 de esta tesis se revisa ampliamente el uso del Ru como catalizador para la FTS.

- i. Hierro. Los catalizadores basados en Fe son de los más usados a escala industrial en la FTS, debido a su efectividad y bajo coste. Sin embargo, el Fe es muy activo en la reacción de WGS (Ecuación 1.5), alcanzando selectividades a CO<sub>2</sub> muy elevadas, de más de un 20 % [5,60] bajo condiciones de reacción FT. No obstante, al ser un metal activo para la reacción WGS, tiene como ventajas principales que se puede emplear para un gas de síntesis pobre en H<sub>2</sub>, ya que éste se producirá por el desplazamiento del gas de H<sub>2</sub>O con CO, aumentando su concentración; o, debido al principio de reciprocidad química, también es activo en la reacción inversa de la WGS (*r-WGS*, *reverse Water Gas Shift*), resultando muy útil para emplear gas de síntesis con alto contenido de CO<sub>2</sub>, ya que éste se transforma en CO y H<sub>2</sub>O al reaccionar con H<sub>2</sub>, añadiendo así más CO para la FTS [61]. Los catalizadores basados en Fe usados en la FTS son, por lo general, catalizadores másicos, es decir, que la fase activa

constituye el conjunto del catalizador. Dicha fase activa es aún materia de estudio, ya que hasta ahora se han identificado tres fases distintas que pueden ser activas bajo condiciones de reacción FT: distintos óxidos de Fe, carburos de Fe y Fe metálico [62,63]. La dificultad de adjudicar la responsabilidad de la producción de hidrocarburos a una de las fases del Fe radica en que todas ellas coexisten en el medio de reacción, sufriendo transformaciones a lo largo de la misma. En un mismo catalizador de Fe preparado por precipitación, la evolución de las distintas fases de hierro ocurre desde su calcinación, en la que existe inicialmente como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En la etapa de pre-tratamiento en  $\text{H}_2$ , esta fase se reduce a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , seguido de  $\text{FeO}$  hasta finalmente transformarse en su fase totalmente metálica. Al alimentar el gas de síntesis, aparece una fracción de carburos de Fe, los cuales son los responsables de la actividad FT, en particular los carburos de Hägg [64,65], mientras que la fracción que permanece como óxido es la fase activa para la reacción WGS [66]. Como el Fe tiene una capacidad de hidrogenación más débil que la de Co y Ru, el crudo sintético basado en Fe contiene más olefinas y oxigenados. La principal causa de desactivación de los catalizadores de Fe en la FTS es por el depósito de especies carbonosas que bloquean los sitios activos en la superficie del catalizador. Sin embargo, también se observa desactivación debido a la transformación de los carburos de Fe en óxidos de Fe, inactivos en la FTS. Su regeneración se lleva a cabo con una corriente de  $\text{H}_2$  a 350 °C [67].

- ii. Cobalto. Los catalizadores basados en Co son muy activos en la FTS y logran una alta selectividad hacia las fracciones de hidrocarburos de mayor peso molecular. Industrialmente, el Co se emplea sobre soportes inorgánicos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ , para conferirle estabilidad mecánica y térmica, y mejorar su actividad al aumentar la dispersión, con cargas másicas óptimas de 20-22 %, aproximadamente, siendo el Co metálico la fase activa para la reacción FT. Se ha demostrado que con cargas de Co menores a 7 %, la interacción metal-soporte (*MSI, Metal Support Interaction*) entre el cobalto y  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es tan fuerte que resulta muy difícil obtener su forma metálica, llegando a temperaturas de reducción de hasta 700 °C [68,69]. Su capacidad de hidrogenación es menor que la del Ru, así que para modular la selectividad hacia cadenas más largas de hidrocarburos es necesario el uso de metales promotores con alta capacidad *spillover* (adsorber y distribuir el  $\text{H}_2$  en la superficie del catalizador) como lo es el Pt o el Re [6]; esto no sólo ayuda a mejorar su selectividad, sino que también contribuye a disminuir su temperatura de reducción, pero tiene un alto impacto en el coste del catalizador [70]. La desactivación de los catalizadores de Co, en condiciones de la reacción FT, se debe a tres factores, principalmente: sinterización de las partículas de Co por la acción de altas presiones parciales de  $\text{H}_2\text{O}$  producto de la FTS, bloqueo de los sitios activos debido al depósito de especies carbonosas y reconstrucción de la superficie del catalizador debido a la formación de especies de Co inactivas [8]. Exxon, Syntroleum y Conoco han

publicado patentes de los métodos que emplean estas empresas para regenerar sus catalizadores de Co en el proceso FT [71–73]. En todas ellas se utiliza una corriente gaseosa que contiene hidrógeno como agente de regeneración.

#### 1.3.2.3 *Uso de promotores*

Los materiales promotores se clasifican en i) químicos o, ii) estructurales [74].

- i. Promotores químicos. Son los responsables de la mejora en la actividad del catalizador, ya sea términos de conversión o de selectividad a la fracción deseada.
- ii. Promotores estructurales. Como su nombre mismo indica, inciden en la estructura del catalizador para dar estabilidad al conjunto fase activa-soporte. Además, mejoran la dispersión y la estabilidad del catalizador.

En la síntesis Fischer-Tropsch, el uso de promotores se ha estudiado ampliamente. En los catalizadores de hierro, se emplean principalmente promotores estructurales, ya que la mayoría son catalizadores másicos. Así, los promotores inciden directamente en las propiedades estructurales del catalizador, como el área superficial, el tamaño de poro o la estabilidad. Tal es el caso del Cu, cuyo uso en los catalizadores de hierro disminuye la temperatura de reducción y la sinterización de las partículas de Fe durante la activación del catalizador con  $H_2$  o CO [75]. En cuanto a los catalizadores de Co, el Pt es el metal más usado a nivel industrial como promotor, ya que, gracias a su elevada capacidad de hidrogenación, mejora la reducibilidad del catalizador y su actividad. El Ru ha sido empleado

como promotor químico y estructural, tanto de los catalizadores de Fe como en los de Co, a escala de laboratorio en la FTS. El uso de Ru en catalizadores Fe/NS (*NS, nanosprings*) ha mejorado la conversión y la selectividad a hidrocarburos  $C_6$ - $C_{16}$  y a olefinas [76]. Además, en catalizadores de Fe soportados en Ce, la adición de pequeñas cantidades de Ru (0,5 – 0,6 at. %) mejora notablemente la dispersión de las partículas de Fe [77]. En los catalizadores de Co, el uso del Ru como promotor ha sido empleado, al igual que el Pt, debido a su elevada capacidad de hidrogenación, pero también como promotor estructural. Estudios teóricos han descrito el comportamiento del Ru como promotor en los catalizadores de Co soportados. Por un lado, promueve la hidrogenación superficial del C a la vez que inhibe la formación de depósitos de especies carbonosas, y por tanto, la desactivación del catalizador [11]; y por otro lado, tiene una gran influencia en la morfología cristalográfica del Co, ya que mejora la exposición de cristales con más área, lo que se traduce en un aumento de sitios activos con mayor actividad intrínseca [78]. Experimentalmente, se ha demostrado que el uso del Ru ha mejorado la actividad de catalizadores de Co [13,16,17,79], así como la interacción metal soporte, permitiendo así una mejora en la reducibilidad y dispersión del Co [12,15,19].

El uso de promotores en catalizadores de Ru también cuenta con una gran cantidad de estudios, los cuales se revisan en esta tesis en la sección 1.5.3.

#### 1.3.2.4 Distribución de productos

La distribución de los productos obtenida de la FTS se describe matemáticamente a través del modelo ASF (*ASF, Anderson-Schultz-Flory*), cuya expresión es la siguiente:

$$\frac{W}{n} = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (\text{Ecuación 1.10})$$

Donde  $W$  es la fracción másica de las moléculas de hidrocarburos que contienen  $n$  átomos de carbono, y  $\alpha$  es la probabilidad de crecimiento de la cadena [67]. Representando la fracción másica de los hidrocarburos en función de la probabilidad de crecimiento de la cadena, se obtiene la representación gráfica de los productos en FTS típica (Figura 1.6).

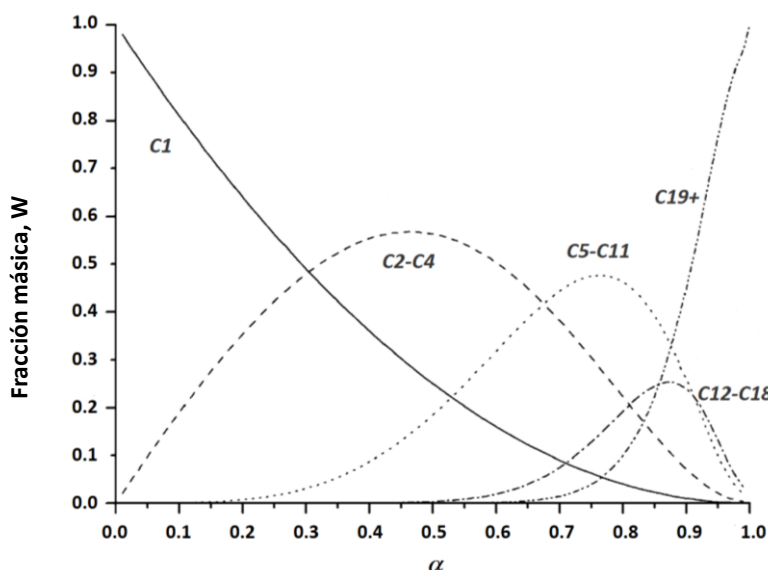


Figura 1.6 Probabilidad de crecimiento de la cadena en la Síntesis Fischer-Tropsch según el modelo de distribución Anderson-Schulz-Flory

La distribución ASF describe muy bien la distribución de los productos Fischer-Tropsch, pero tiene algunas desviaciones importantes con respecto a la práctica. Como se observa en la Figura 1.6, el metano es el producto individual más abundante, sin embargo, su selectividad suele ser mayor que la obtenida por el modelo ASF. Por otro lado, la selectividad a  $C_2$  obtenida con el modelo es más bajo que el obtenido experimentalmente con la mayoría de sistemas catalíticos, así como que el

$\alpha$  para hidrocarburos con mayor número de C no es en realidad tan elevado, debido a la participación de reacciones secundarias. Estas desviaciones han sido atribuidas a que los experimentos para su validación se han hecho en régimen de Fischer-Tropsch a baja temperatura, en el que el crecimiento de la cadena está más favorecido, o a la presencia de reacciones secundarias como la readsorción de olefinas en sitios que no son los propios de crecimiento que dan lugar a productos secundarios a través de reacciones de hidrogenación e isomerización [80] (en la sección 1.3.2.6 se describirán las distintas condiciones de operación en FTS).

En general, la probabilidad de crecimiento de la cadena con catalizadores de Ru es mayor que con Co y Fe. Mientras que con Ru se obtienen valores de  $\alpha$  entre 0,85 y 0,95, con Co los valores de  $\alpha$  son de 0,70-0,80 y con Fe 0,50-0,70 [81].

#### *1.3.2.5 Mecanismos de reacción*

Los mecanismos a través de los cuales se obtiene el crudo sintético es tan complejo como la variedad de productos que lo componen. Debido a esta complejidad, no existe un consenso en la comunidad científica en cuanto al mecanismo de reacción que explique en su conjunto la FTS. En este apartado se plantean varios de los mecanismos más ampliamente aceptados:

- i) Mecanismo de carburos. Este mecanismo, también conocido como mecanismo de activación disociativa, fue el primero en ser propuesto, por los mismos descubridores del proceso Fischer-Tropsch [45]. Se basa en la formación de especies  $\text{CH}_2^*$  (el \* hace referencia a la especie adsorbida en el

catalizador) por la disociación del CO y el H<sub>2</sub> y la posterior reacción entre el C\* y el H\*. Las especies CH<sub>2</sub>\* polimerizan en la superficie del catalizador hasta que son desorbidas por la eliminación de H<sub>2</sub> en forma de olefinas o, por la adición de H<sub>2</sub> para dar parafinas [82]. En situación de exceso de H<sub>2</sub>, el producto principal es el CH<sub>4</sub>. Este mecanismo no explica la formación de los productos oxigenados.

- ii) Mecanismo de hidroxí-carbenos. Este mecanismo es similar al anterior, pero se propone como monómero de partida e intermedio de reacción un hidroxícarbano, –CHOH\*–. Esta especie se forma por la hidrogenación parcial de una molécula de CO adsorbida sin ser disociada, de ahí que se conozca también por el nombre de activación asociativa de CO. Así, el crecimiento de las cadenas se obtiene por la condensación de los hidroxícarbano con la consecuente eliminación de H<sub>2</sub>O. Este mecanismo explica tanto la formación de hidrocarburos como la formación de productos oxigenados [83].
- iii) Mecanismo de inserción de CO. En este mecanismo, el crecimiento de la cadena tiene lugar por inserción de un intermedio carbonílico (M-CO) en un enlace metal-cadena alquílica. Posteriormente, estas especies sufren diversas reacciones para formar ácidos, aldehídos, alcoholes e hidrocarburos [84].

Algunos autores señalan que la gran diversidad de productos en la FTS se debe a que no existe un solo mecanismo de reacción, sino que todos ellos ocurren en paralelo [85–87]. Uno de los mecanismos más



interesantes que se han propuesto recientemente es la disociación de CO, pero esta vez no de forma directa, sino de forma asistida por H\*, dando lugar a especies CH<sub>2</sub>\* [88,89]. En la disociación de CO asistida por H\*, el O\* es eliminado en forma de H<sub>2</sub>O, mientras que, en la disociación directa, éste reacciona con otra especie CO\* para dar CO<sub>2</sub>. Estudios recientes han demostrado que, con catalizadores de Ru, la producción de hidrocarburos se lleva a cabo a través de estos dos mecanismos, es decir, la disociación directa de CO y la disociación asistida de CO por H\* [90]. Además, concluyen que cada mecanismo está favorecido energéticamente para cada tipo de sitio activo en las partículas de Ru; así, en los sitios de terraza, la reacción se favorece a través del mecanismo de disociación de CO asistido por H<sub>2</sub>, mientras que, en los sitios de escalón (defectos de la partícula), ésta se lleva a cabo a través del mecanismo de disociación directa [90–93]. Carballo et al. demostraron experimentalmente que ambos tipos de sitios existen en partículas de Ru de más de 10 nm. En los sitios de escalón, el mecanismo de disociación directa de CO da lugar a especies C\* y O\* que se adsorben muy fuertemente en la superficie del Ru, incapaces de reaccionar; pero en los sitios de terrazas, la disociación de CO asistida por H\* da lugar a la formación de los hidrocarburos. Observaron también que los sitios de escalón, o los defectos de las partículas de Ru, se desactivan rápidamente en el medio de reacción [4]. En la sección 1.5.1 de esta tesis se ahondará más en los mecanismos de reacción FT con catalizadores de Ru.

#### *1.3.2.6 Condiciones de operación*

La Síntesis Fischer-Tropsch es aplicada industrialmente a través de dos regímenes de operación: FTS a alta temperatura (High Temperature FTS, HT-FTS) o a baja temperatura (Low Temperature FTS, LT-FTS). De

forma general, en HT-FTS se emplean catalizadores de hierro en reactores de lecho fluidizado a una temperatura entre 300 y 350 °C para la producción de cadenas cortas de olefinas, principalmente, mientras que en régimen LT-FTS son empleados catalizadores tanto de Fe como de Co, en reactores tipo slurry o también de lecho fijo, a temperaturas entre 200 y 240 °C para la producción de cadenas largas de hidrocarburos [54]. Recientemente, la empresa Synfuels, en China, ha desarrollado la tecnología FTS a temperatura media (Medium Temperature FTS, MT-FTS), en la que emplea catalizadores de Fe preparados por el método de precipitación, y gas de síntesis proveniente del carbón, con temperaturas entre 260 y 300 °C. El proyecto, que se encuentra en fase de demostración, ha obtenido una producción de 5000 bpd empleando reactores tipo slurry [94].

Las condiciones de operación afectan notablemente al crecimiento de la cadena de hidrocarburos. Este crecimiento tiene lugar, de manera muy simplificada, cuando las olefinas son re-adsorbidas en la superficie del catalizador, reaccionan nuevamente aumentando su tamaño y luego son desorbidas (para ser de nuevo readorbidas y completar otro ciclo de crecimiento). Entonces, se puede decir que el crecimiento de la cadena es una función de la velocidad de desorción de los productos, la cual depende fuertemente de la temperatura. Es por esto por lo que, en régimen HT-FTS, las cadenas de hidrocarburos son más cortas, ya que las temperaturas altas favorecen su desorción, mientras que, en LT-FTS, se favorece el crecimiento de las cadenas debido a la “dificultad” para desorber las olefinas.

La temperatura de reacción también afecta la formación de productos secundarios. Con el aumento de la temperatura se producen más

productos secundarios, como aromáticos e hidrocarburos alifáticos ramificados. El efecto de la temperatura también se refleja en el contenido de oxígeno. Por lo tanto, los productos obtenidos en HT-FTS tienen un mayor contenido de olefinas, aromáticos y oxigenados en forma de alcoholes, ácidos carboxílicos y cetonas que los obtenidos en LT-FTS. En condiciones de baja temperatura, se forman, principalmente, alcanos y menos olefinas. Asimismo, no se obtienen aromáticos y la mayoría de los compuestos oxigenados existen como alcoholes primarios.

### **1.3.3 Mejora de los productos**

El crudo sintético (o syncrude) obtenido mediante la síntesis FT es una mezcla de diferentes familias de productos, hidrocarburos saturados (mayoritariamente), olefinas, aromáticos, oxigenados de cadena corta y H<sub>2</sub>O, los cuales coexisten en diferentes estados de agregación. Las fracciones de hidrocarburos producidas van desde el metano, el cual se emplea como combustible, olefinas, parafinas y alcoholes de cadena corta para su uso como materia prima en la industria química, fracciones mayores como C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> para producir gasolina, C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub> para producir combustibles para la aviación, C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub> para obtener diésel, y ceras de mayor tamaño. Los procesos empleados para la mejora del crudo sintético son los mismos empleados para la mejora de los productos del crudo del petróleo, ya que la composición de ambos es muy parecida; la diferencia está en que el crudo sintético no contiene S ni N y es rico en cadenas lineales de hidrocarburos. En la Tabla 1.3 se muestran las principales propiedades de los crudos sintéticos obtenidos por HT-FTS y LT-FTS y dos fracciones de crudo de petróleo árabe.

Tabla 1.3 Comparación de las propiedades de la fracción nafta del crudo sintético (sin refinar) obtenido por HT-FTS y LT-FTS con dos fracciones nafta de crudo de petróleo ligero árabe [95]

Propiedad	HT-FTS	LT-FTS	Crudo de petróleo árabe	
	20 – 105 °C	20 – 100 °C	20 – 80 °C	80 – 180 °C
Rendimiento (p/p %)	30	10	5	15
Densidad (Kg·m <sup>-3</sup> )	680	680	660	750
RON	68	43	61	24
Azufre (p/p %)	0	0	0,02	0,04
Olefinas (p/p %)	85	55	0	0
Aromáticos (p/p %)	2	0	2	14

Desde el punto de vista del proceso de mejora de los productos FT, las propiedades del crudo sintético son comparables, incluso favorables, con las del crudo de petróleo de excelente calidad como lo es el petróleo ligero árabe.

Los principales tratamientos para la mejora de los productos FT son los siguientes:

- i. Hidrocraqueo e hidroisomerización de nafta. El craqueo de naftas en presencia de H<sub>2</sub> da lugar a fracciones más cortas de hidrocarburos, mientras que, con la hidroisomerización, los

alcanos se convierten en sus iso-alcanos. Con este proceso se obtienen productos más ligeros a partir de la nafta, y con un mayor valor añadido, ya que son empleados como lubricantes, o mezclados con la gasolina para aumentar su índice de octano.

- ii. Dimerización de olefinas y oligomerización. Las olefinas de cadena corta constituyen una importante materia prima en la industria química en general. Son una molécula de partida para la producción de muchas otras moléculas, gracias a su doble enlace, el cual les dota de mucha flexibilidad. Sin embargo, para su uso como combustibles líquidos, deben tener un peso molecular más elevado, lo que se consigue a través de la dimerización de olefinas medias u oligomerización de olefinas cortas.
- iii. Aromatización y reformado de nafta. Con este procedimiento se consigue reordenar los hidrocarburos de la fracción nafta en forma de aromáticos, aumentando así el octanaje del producto, empleando catalizadores Pt/zeolita-L.
- iv. Alquilación de aromáticos. Los alquil aromáticos son útiles para mejorar la compatibilidad de elastómeros y aumentar la densidad de los combustibles sintéticos. Combinando la alquilación de benceno y la oligomerización de propileno en un solo paso con catalizadores de ácido fosfórico sólido (SPA) es posible producir combustibles de aviación [96].
- v. Deshidratación de alcoholes. Se trata de la transformación de alcoholes en alquenos, los cuales se separan fácilmente del agua producto de la FTS, para ser procesados con el resto de olefinas FT. El proceso MtO (Methanol to Olefins) con

catalizadores H-ZSM-5 es el más conocido de los tratamientos de deshidratación de alcoholes [97].

## 1.4 Reactores

Como ya se ha comentado en la sección 1.3.2.1, la reacción FT es muy exotérmica y, además, la probabilidad de crecimiento de la cadena es muy sensible a la temperatura, así como a los catalizadores empleados. Es por ello que el diseño de reactores para la FTS tiene que tener en cuenta, principalmente, los requisitos de gestión del calor. Existen dos grupos de reactores para la FTS: reactores convencionales y reactores de nueva generación. Los reactores tradicionales para la reacción FT a nivel industrial se suelen diferenciar de acuerdo al tipo de tecnología aplicada, HT-FTS, en la que se emplea reactores de lecho fluidizado, o LT-FTS, para la cual se usan reactores del tipo slurry y de lecho fijo. Los reactores nuevos han sido diseñados siguiendo los criterios de la intensificación del proceso para alcanzar una alta eficiencia con equipos de menor tamaño y, por tanto, menores costes de operación, ya sea con reactores de membrana o microreactores.

### 1.4.1 Reactores convencionales

En la Figura 1.7 se muestran los distintos reactores convencionales que actualmente se emplean en la FTS a escala industrial.

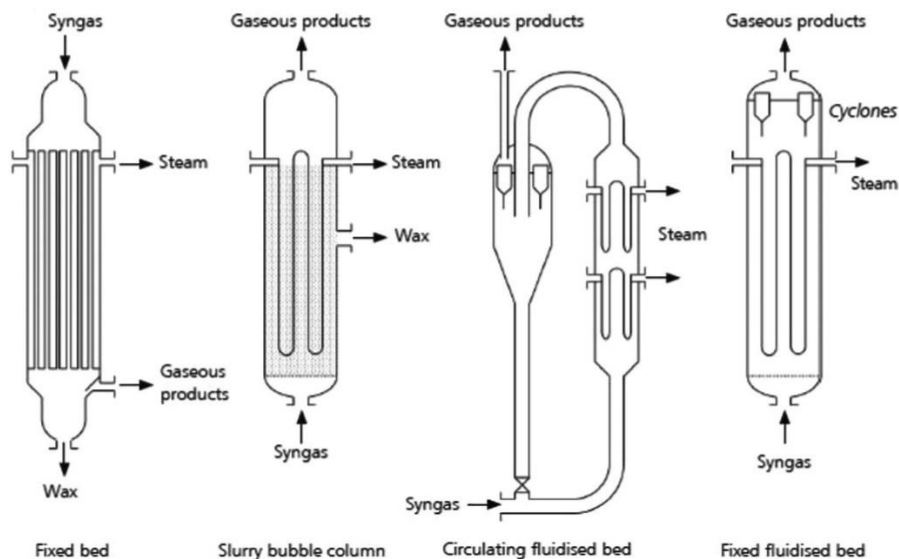


Figura 1.7. Reactores comerciales FTS. De izquierda a derecha: Reactor de lecho fijo y reactor de agitación (LT-FTS), y reactores de lecho fluidizado circulante y lecho fluidizado fijo (HT-FTS) [98].

#### 1.4.1.1 Reactor de lecho fijo

El reactor multitubular es el reactor de lecho fijo más común, con el lecho catalítico colocado dentro de los tubos y agua como medio de refrigeración en el lado de la carcasa. Este tipo de reactores, diseñados por Lurgi y Ruhrchemie, fueron los escogidos por Sasol para su primera planta en 1955, y aún continúan en operación. Cada reactor consta de 2050 tubos de 5 cm de diámetro interno y 12 m de longitud. La temperatura de reacción se mantiene constante gracias al pequeño diámetro de los tubos y las altas velocidades lineales que se consiguen, lo cual aumenta significativamente la transferencia de calor de las partículas de catalizador al medio de enfriamiento. La recirculación tanto del gas de síntesis como de los productos ayuda a mejorar la transferencia de calor y también a aumentar la conversión general [99]. Una gran ventaja de este tipo de

reactores es que su escalado a partir del rendimiento de las plantas a escala piloto es muy precisa. Las limitaciones del reactor FT de lecho fijo incluyen la restricción de caída de presión y, por lo tanto, problemas de difusión interna. Para evitar caídas de presión, los catalizadores empleados en reactores de lecho fijo tienen diámetros superiores a 1 mm, aproximadamente, por lo que los fenómenos de transferencia interna son un factor importante que debe tenerse en cuenta al elegir el tamaño y la forma de las partículas del catalizador para un proceso FT de lecho fijo [100]. Actualmente, en la planta FT de Sasolburg en Sudáfrica, están operando 5 reactores de lecho fijo en régimen LT-FTS, con una capacidad de 500 bpd cada uno [44].

#### *1.4.1.2 Reactor tipo slurry o de agitación*

En los reactores tipo slurry, o de agitación, se emplean catalizadores en forma de polvo con un rango de tamaño de partícula de 10-200  $\mu\text{m}$ . Como resultado, el efecto de la resistencia de transferencia de masa interna es insignificante, lo que resulta en una actividad y selectividad óptimas. Además, el eficiente sistema de eliminación de calor permite un funcionamiento casi isoterma del lecho catalítico. La productividad en un reactor de agitación es mayor que en un reactor de lecho fijo debido a la mejor utilización del catalizador y al mayor control de la temperatura del reactor. Desde 1993 Sasol opera con reactores de agitación de 5 m de diámetro interno en régimen de baja temperatura, con un sistema de filtración muy eficiente que permite la separación del catalizador de las ceras líquidas producidas, consiguiendo una producción de 2500 bpd, lo que equivale a la producción de los 5 reactores de lecho fijo de Sasolburg [54,101].



#### 1.4.1.3 Reactor de lecho fluidizado

Dos tipos de sistemas de lecho fluidizado de alta temperatura se encuentran en uso comercial: reactores de lecho fluidizado fijo, o también conocidos como reactor SAS (*SAS, Sasol Advanced Synthol*) y reactores de lecho fluidizado circulante (*CFB, Circulating Fluidized Bed*). La tecnología FT de alta temperatura de Sasol en el proceso Synthol es la mayor aplicación a escala comercial del proceso FT [102]. Con los reactores SAS se obtiene mayor conversión por paso, se consume menos catalizador y la selectividad hacia  $C_{5+}$  es más estable que con los reactores CFB [103,104]. Entre 1955 y 1999, Sasol reemplazó los 16 reactores CFB de la planta de Secunda por 8 reactores SAS, cuatro de los cuales tienen 8 m de diámetro interno con capacidad de producción de 10000 bpd cada uno, y cuatro de 10,7 m de diámetro interno con una producción de 18000 bpd cada uno [44].

### 1.4.2 Reactores de nueva generación

Los nuevos desarrollos de tecnología de reactores en el proceso FT obedecen a los principios de la intensificación del proceso en términos de mejora en la transferencia de masa y de calor. En esta sección se describirán los reactores de microcanales empleados por Velocys en su planta piloto GtL y los reactores de membrana estudiados en esta tesis doctoral.

#### 1.4.2.1 Reactores de microcanales

Los reactores de microcanales aumentan en gran medida la eficiencia, eficacia y productividad de las reacciones químicas. Con esta tecnología, se logra acelerar los procesos al permitir que las reacciones se

produzcan a velocidades hasta 1000 veces más rápidas que los sistemas convencionales, ya que los pasos en los sistemas de microcanales son mucho más pequeños que en los reactores tradicionales. En lugar de grandes tuberías y recipientes, estos dispositivos tienen canales con dimensiones en el rango de 0,1 a 0,3 mm [105]. Esta tecnología es aplicada por primera vez en FTS por la empresa Velocys en una planta GtL a escala piloto durante más de 8000 h y a escala de demostración durante más de 4000 h, aunque numerosas publicaciones recientes estudian su aplicación en plantas BtL.

En la Figura 1.8 se muestra un diagrama del reactor de microcanales de Velocys.

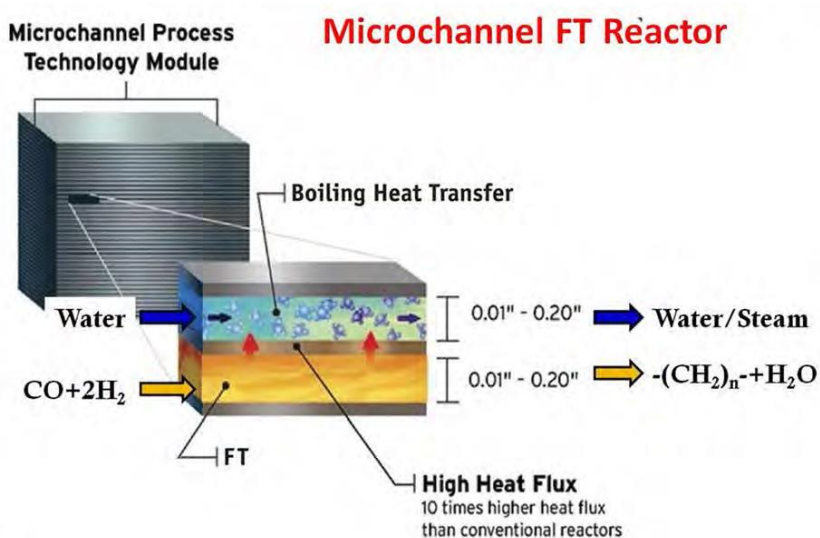


Figura 1.8 Esquema del reactor de microcanales de la planta piloto GtL de Velocys [106]

Los reactores de microcanales FT tienen canales de reacción delgados, con 1-2 órdenes de magnitud menos de dimensión característica

que los reactores multitubulares convencionales, lo que mejora enormemente la transferencia de calor y masa [107].

Esta tecnología es factible en plantas que requieren una menor escala de producción, como las plantas BtL. Las fuentes de biomasa suelen estar dispersas y su producción es limitada, así que los costes de producción de biocombustibles podrían estar dominados por el transporte de la materia prima. La tecnología de microcanales tiene el potencial de permitir la producción rentable de biocombustibles en plantas BtL haciendo uso de biomasa de origen local, permitiendo el diseño factible de plantas con una capacidad tan baja como 500 bpd. Su alta eficiencia en la transferencia de masa y calor permite un control óptimo de la temperatura en el lecho del catalizador, lo que maximiza la actividad y la vida del catalizador. Esto se traduce en una productividad del reactor mucho más alta y una productividad del catalizador 10 veces mayor. De esta manera, se reducen tanto los costes de capital como los operativos. Otra gran ventaja es su diseño modular, lo que permite adaptar la cantidad de canales a la capacidad de producción de la materia prima, y su diseño compacto [105].

#### *1.4.2.2 Reactores de membrana*

Los reactores de membrana se han empleado en numerosos procesos químicos y biológicos en los que es necesario que coexistan una zona de reacción y una zona de separación en un mismo equipo. Por ello, se han estudiado ampliamente en el campo de la intensificación de los procesos químicos, en los que se busca alcanzar una alta eficiencia reduciendo el tamaño de los equipos y, por tanto, costes de operación, haciendo un uso óptimo de materias primas a la vez que se generan pocos residuos. Sin embargo, sus aplicaciones van más allá de la integración

reacción/separación, ya que se emplean también para alimentar selectivamente reactantes hacia la zona de reacción, o para inmovilizar al catalizador en su estructura porosa, entre otros usos.

En la síntesis Fischer-Tropsch, los reactores de membrana han sido estudiados para eliminar selectivamente el  $H_2O$  de la cámara de reacción, con lo cual se puede desplazar el equilibrio de la reacción FT hacia la producción de más hidrocarburos y prevenir la desactivación de los catalizadores de Co, o bien, alimentar selectivamente uno de los gases reactantes de manera distribuida a lo largo del lecho catalítico, garantizando un mejor uso del catalizador [108,109].

En esta tesis doctoral se ha estudiado el uso de reactores de membrana para la alimentación distribuida de  $H_2$  en la FTS, el cual es el primer estudio experimental publicado. Asimismo, la experiencia acumulada durante este estudio, y así como la del uso de reactores de membrana para la eliminación in-situ del agua de manera selectiva en la FTS (no publicado), ha valido para publicar un estudio de revisión en el campo de los reactores de membrana para la Síntesis Fischer-Tropsch, incluido también en esta tesis.

Los reactores de membrana se clasifican de acuerdo con la función que desempeña la membrana en el equipo de reacción. En la Figura 1.9 se muestra un esquema con los distintos tipos de reactores de membrana estudiados en la FTS.

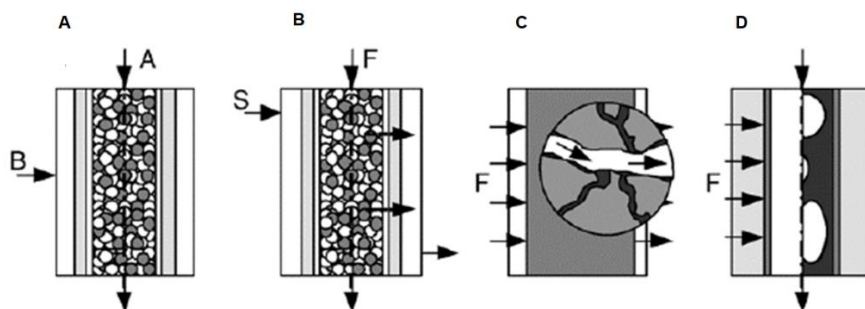


Figura 1.9. Reactores de membrana para la síntesis FT propuestos en la literatura. (A) Alimentación distribuida del reactivo B a través de la membrana; (B) eliminación in situ de  $H_2O$  a través de una membrana selectiva; (C) membrana tipo *plug-through contactor* (PCM); (D) membrana tipo forced-through flow contactor (membrana de flujo forzado) [108].

La eliminación in situ del  $H_2O$  producida en la reacción FT, a través de una membrana selectiva, aumenta la selectividad hacia hidrocarburos de cadenas largas y disminuye la presión parcial de  $H_2O$ , evitando así la desactivación del catalizador. Al eliminar el agua, también se suprime la reacción WGS (Ecuación 1.5), disminuyendo así la selectividad hacia  $CO_2$  [108]. Por su parte, con el uso de membranas para la alimentación distribuida de  $H_2$  se logra una mejora de la selectividad y un mejor control de la temperatura en el lecho, optimizando así el funcionamiento del catalizador. Una gran ventaja del uso de reactores de membrana de lecho fijo con alimentación distribuida de  $H_2$  es que permite ajustar la relación  $H_2/CO$  a lo largo del lecho, lo cual es especialmente útil cuando el gas de síntesis empleado es pobre en  $H_2$ , como es el caso del gas de síntesis obtenido de la gasificación de la biomasa. Esto se traduce en una intensificación del proceso FT, ya que la etapa de acondicionamiento del gas de síntesis se realiza dentro del mismo reactor FT, lo que da como resultado un aumento de la selectividad hacia hidrocarburos de elevado peso molecular [109].

Existen otros conceptos de reactores de membrana que se han estudiado en la literatura, como el reactor de membrana de flujo forzado, en la cual se aplica una diferencia de presión a través de la membrana catalítica. Este concepto se aplica en reacciones de gas/líquido para permitir altas tasas de transferencia de calor y masa líquido/sólido y gas/sólido para aumentar así la productividad del reactor [110]. Estos y otros conceptos de reactores de membrana para la FTS se encuentran recogidos en el artículo de revisión publicado en el marco de esta tesis de doctorado, (capítulo 4) [111].

## **1.5 Catalizadores de Ru para la Síntesis Fischer-Tropsch**

Los catalizadores basados en Ru son los más activos de los estudiados en la FTS. A lo largo de la introducción de esta tesis se ha comparado el Ru con los otros metales activos en la FTS, pero, debido a que los catalizadores estudiados en esta tesis están todos basados en Ru, se ha dedicado una sección en concreto para ahondar más en los diferentes aspectos que afectan a la actividad de estos catalizadores en la FTS.

### **1.5.1 Sitios activos y mecanismos de reacción**

En la sección 1.3.2.5 de esta tesis se han abordado los distintos mecanismos de reacción de la hidrogenación de CO en la FTS, y se han identificado los distintos sitios activos presentes en las partículas de Ru metálico. De manera general, se ha demostrado que cada mecanismo de reacción se favorece de manera preferencial en función del tipo de centro

activo. Así, los sitios B5 (o de escalones), que son conjuntos de 5 átomos superficiales presentes en los defectos superficiales de las partículas grandes de Ru o de Co, como los escalones o esquinas, son los más activos en la FTS, pero se desactivan antes [93,112]. En cambio, los sitios de terraza, que son conjuntos de átomos ordenados en largas terrazas planas, separadas por sitios B5, son sitios menos activos debido a que tienen más vecinos que los sitios B5, pero son los responsables de la producción de hidrocarburos en la FTS en estado estacionario [113]. En la Figura 1.10 se muestra un esquema de ambos tipos de sitios del Ru (109).

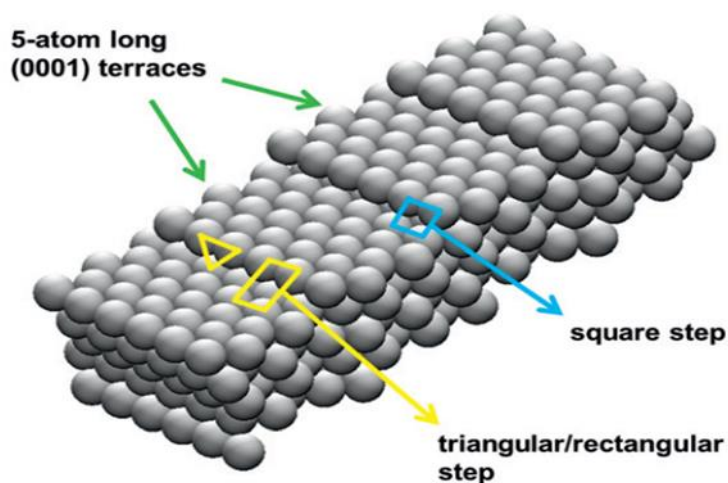


Figura 1.10. Vista en perspectiva de Ru (109). Sitios de terrazas (0001) (flechas verdes) están separadas por escalones cuadrados (azul) y triangulares/rectangulares (amarillo) [113].

Tal como se ha comentado en la sección 1.3.2.5, la activación de las moléculas de CO en los catalizadores de Ru ocurre también a través de la ruta asistida por H\*. A través de este mecanismo, se forman especies de hidroximetileno (CH\*OH\*) antes de la ruptura del enlace C–O, las cuales

se disocian para formar especies  $\text{CH}^*$ . Estas especies pueden hidrogenarse para formar especies  $\text{CH}_x^*$  (hasta formar  $\text{CH}_4$ ), o pueden reaccionar con un monómero  $\text{CO}^*$  para formar enlaces C-C [88,89]. Por su parte, el  $\text{OH}^*$  formado por la disociación del hidroximetileno explica la producción de  $\text{H}_2\text{O}$ . Recientemente, se ha comprobado experimentalmente que, en partículas de Ru de más de 10 nm, coexisten dos mecanismos de reacción, y que cada uno está favorecido, como se ha adelantado anteriormente, en sitios activos distintos. Así, la disociación directa de CO está favorecida en los sitios activos tipo B5, mientras que en los sitios de terraza, el CO se disocia asistidamente por  $\text{H}^*$  [4]. En este trabajo, ya se observó que los sitios B5 mostraban una fuerte desactivación durante las primeras horas de reacción, mientras que los sitios de terraza se mantenían activos a lo largo de la reacción, y eran los responsables de la actividad para formar hidrocarburos en la FTS. Posteriormente, en el marco de esta tesis doctoral, se ha estudiado, teórica y experimentalmente, la dependencia de cada uno de estos mecanismos con los sitios activos en las partículas de Ru y el tiempo de reacción. Para ello, se ha empleado el B para bloquear selectivamente los sitios B5 de las partículas de Ru en un catalizador Ru/TiO<sub>2</sub>, ya que éste se adsorbe en estos sitios más fuertemente que el CO, y se ha comparado la actividad del catalizador dopado con la del catalizador sin dopar. Se ha observado que el catalizador dopado muestra una actividad constante a lo largo del tiempo, mientras que el catalizador sin dopar presenta una elevada actividad inicial hasta conseguir, en estado estacionario, una actividad equivalente a aquella del catalizador dopado con B. Con este experimento se demuestra que, en las partículas de Ru, la disociación del CO ocurre a través de dos mecanismos, y que éstos dependen del tiempo de reacción. Durante las primeras horas de reacción, ambos mecanismos ocurren en paralelo, pero en estado estacionario sólo



ocurre el mecanismo de disociación de CO asistida por H\*. Esto es debido a que la disociación directa de CO produce especies C\* y O\* tan fuertemente adsorbidas a las partículas de Ru, que, una vez alcanzado el estado estacionario, no son capaces de participar en la reacción FT [113]. Este estudio está apoyado por cálculos DFT (*Density Functional Theory*) con los que se ha obtenido la energía de adsorción de los átomos de B\*, C\* y CO\* en la superficie del Ru, asumiendo que se adsorben las tres especies simultáneamente. Se concluyó que la configuración más estable es aquella en la que el B\* cubre los sitios de escalón, primero los sitios cuadrados seguidos de los triangulares, mientras que C\* y CO\* cubre los sitios de terraza. Es así como en los resultados experimentales se observa que los catalizadores dopados con B no muestran la elevada actividad inicial que sí se observa en el catalizador no dopado, exhibiendo una actividad catalítica del mismo orden que del catalizador sin dopar en estado estacionario.

### 1.5.2 Influencia del tamaño de partícula de Ru.

Las reacciones catalíticas heterogéneas, como la de Fischer-Tropsch, pueden ser sensibles a la estructura. Esto es, su actividad se ve significativamente afectada por los cambios en la estructura física del catalizador, como el tamaño de partícula.

Se ha demostrado, a través de análisis SSITKA (*Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis*) con catalizadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaño de partícula de Ru entre 4 y 23 nm, que la reacción FT es una reacción muy sensible a la estructura cuando el tamaño del Ru es menor a 10 nm (Figura 1.11a).

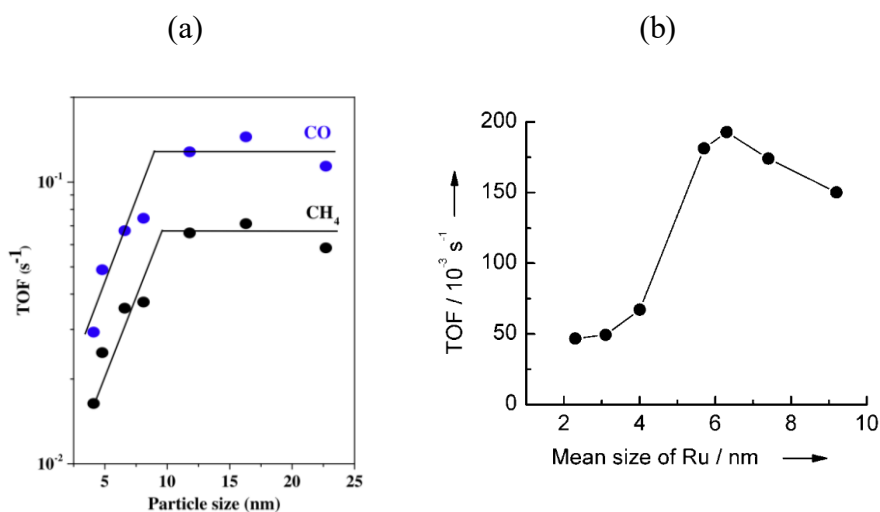


Figura 1.11. (a) Efecto del tamaño de partículas de Ru soportadas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el TOF de conversión de CO y producción de  $\text{CH}_4$  (523 K; 5,5 kPa CO; 55 kPa  $\text{H}_2$ ; 124,5 kPa inerte) [114]. (b) Efecto del tamaño de partícula de Ru en el TOF de conversión de CO en FTS empleando nanotubos de carbono como soporte ( $\text{H}_2$ :CO= 1:1; Caudal= 20  $\text{mL min}^{-1}$ ; P=2.0 MPa; 0,50 g de catalizador; 533 K; 10 h) [115].

Como se observa en la Figura 1.11a, la actividad intrínseca del catalizador, para el consumo de CO y para la producción de metano, aumenta a medida que aumenta el tamaño de partícula, alcanzando un valor constante para partículas de Ru mayores a 10 nm [114]. A menores valores, la menor actividad se puede deber a la adsorción fuerte de CO o al bloqueo de los sitios activos superficiales. Una tendencia del TOF en función del tamaño de partícula con catalizadores de Ru soportados en nanotubos de carbono en FTS, en un rango de tamaño de Ru entre 3 y 10 nm, también ha sido estudiada [115]. El resultado es, como se observa en la Figura 1.11b, una distribución en forma de campana, con un máximo de 6 nm, aproximadamente.

El tamaño de partícula en catalizadores de Ru también tiene un efecto en la distribución de los productos FT. En FTS en fase acuosa, se ha demostrado que, con partículas pequeñas de Ru, está más favorecida la selectividad hacia productos oxigenados que la de hidrocarburos. Para partículas muy pequeñas, de 1,2 nm, la formación de oxigenados muestra un máximo en función de la temperatura. Esta dependencia de la temperatura se debe a una disociación de CO relativamente lenta en comparación con la velocidad de formación de enlaces C-C [116]. Los hidrocarburos también tienen barreras de terminación de cadena más altas que las de los compuestos oxigenados. Estudios de la morfología de catalizadores Ru/HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphene*) con CO marcado con isótopos han demostrado que las partículas de Ru más pequeñas tienen una morfología más ordenada, mientras que las partículas más grandes tienen mayor rugosidad de la superficie y más sitios insaturados (sitios B5) [117,118]. Esto explica la mayor actividad de disociación de CO en el área de superficie de la unidad, ya que, como se ha visto, en los sitios B5 está más favorecida la disociación directa de CO.

### 1.5.3 Uso de promotores

Debido al creciente interés en el desarrollo de las plantas BtL, en las que la escala es menor que en las plantas GtL y CtL, el diseño de catalizadores con una elevada actividad por paso es de gran importancia. Los promotores en los catalizadores de Ru, o catalizadores bimetálicos, para la FTS se emplean para mejorar la dispersión del Ru, y, por tanto, la productividad volumétrica del catalizador.

Numerosos estudios se han llevado a cabo en este sentido. Los metales alcalinos se han empleado para aumentar la densidad electrónica

del Ru para mejorar la adsorción y disociación de CO [119], causando, generalmente, un aumento de la selectividad a hidrocarburos de cadena corta [120,121], o incluso confiriéndole actividad en la reacción WGS [122], lo cual permite emplear también el Ru con gas de síntesis rico en CO<sub>2</sub>. Los halógenos también se han utilizado como promotores, siendo el Cl es más estudiado. Este actúa disminuyendo la densidad electrónica del Ru, con lo cual el enlace Ru-C se hace más fuerte, lo que produce que el enlace C-O se debilite, facilitando así su disociación [123]. Esto tiene un efecto promotor en la actividad del catalizador durante las primeras horas de reacción, observándose una desactivación después de 5 – 8 horas, debido a que el Cl se elimina con el vapor de agua, o a la deposición de especies carbonosas en la superficie del catalizador. Los catalizadores de Ru también se han estudiado en sistemas bimetálicos, en los cuales la carga metálica del segundo metal es típicamente mayor que la de un promotor, con Nb, V, Cr, Ti, Ta y Zr. Sólo en el caso del uso de Ti se ha observado una mejora en la selectividad a C<sub>5+</sub> [124]. También se han llevado a cabo estudios de estabilización de catalizadores de Ru empleando Zr como promotor, resultando que con cargas menores a 5 % de Zr se consigue mejorar la conversión y la selectividad a C<sub>5+</sub> mientras la selectividad a metano permanece estable, mientras que con cargas mayores de Zr, se ha observado una desactivación del catalizador, a la vez que la producción de metano aumenta [125]. El Mn también se ha utilizado para dar estabilidad a los catalizadores de Ru, en reactores tipo slurry, consiguiendo una alta selectividad hacia hidrocarburos C<sub>10+</sub> y una gran resistencia a la desactivación [126].

En esta tesis se estudia el rendimiento de catalizadores bimetálicos en la FTS con el objeto de enriquecer la superficie del catalizador con

partículas de Ru, y de esta forma, lograr un mejor aprovechamiento de este metal, empleando como segundo metal partículas de Fe y Co, también activas en FTS, aunque en menor medida que el Ru, soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el caso del catalizador Ru-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , al incorporar el Co en su forma reducida se ha evitado la formación de *SMSI* (*Strong Metal-Support Interactions*) entre el óxido de Co y el soporte, lo cual se observa en catalizadores de Co con una carga másica de menos del 7 % [68,69]. Con el catalizador Ru-Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  también se consiguió mayor conversión de CO durante las primeras horas de reacción que con el catalizador Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero la evolución del Fe durante la síntesis Fischer-Tropsch a óxido de Fe, activo en la *WGS*, provocó una disminución de la actividad FT del catalizador a favor de un aumento en la selectividad a  $\text{CO}_2$  [5]. La diferencia entre catalizadores bimetálicos o promovidos no está muy definida cuando la carga de los metales activos es baja; aun así, algunos estudios de catalizadores bimetálicos Co-Ru han sido publicado como tal, pero su análisis se ha llevado a cabo desde el punto de vista de la comparación con el catalizador monometálico de Co [127], o comparando distintos soportes [13].

#### 1.5.4 Efecto del soporte

Los catalizadores de Ru heterogéneos en la FTS son, en su mayoría, catalizadores soportados. Los soportes son empleados para mejorar la dispersión de metales activos, la difusión de reactivos y productos y la resistencia mecánica de los catalizadores. Los soportes más usados son los óxidos de metales inorgánicos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . El óxido de titanio existe en tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Una de las formas comerciales que más se utiliza es el  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, el cual está compuesto por un 80 % de fase anatasa y 20 % de fase rutilo. Cuando

el Ru se deposita sobre TiO<sub>2</sub> P25, el óxido de Ru sólo se deposita en la fase rutilo del TiO<sub>2</sub>, formando especies de islas 2D muy estables, ya que el RuO<sub>2</sub> comparte la misma fase cristalina [128]. Sin embargo, la fase anatasa es necesaria para dar estabilidad al catalizador, ya que impide la pérdida de Ru que queda atrapado entre las estructuras TiO<sub>2</sub>-Ru-TiO<sub>2</sub>, cuando el Ru es depositado en TiO<sub>2</sub> 100 % fase rutilo [129]. La alúmina también se ha usado ampliamente como soporte en la FTS, concretamente, la fase gamma ( $\gamma$ ). La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial se puede encontrar en forma bimodal, lo cual es una gran ventaja en FTS ya que los poros grandes facilitan la difusión de las cadenas más largas de hidrocarburos, mientras que los poros más pequeños proporcionan mayor área superficial para obtener una mejor dispersión del Ru. Esta característica también se aplica para el SiO<sub>2</sub>. Además de estos soportes, se encuentran en la literatura estudios de catalizadores de Ru soportados en MoO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, así como óxidos de carbón mesoporosos en diferentes estructuras como: GO, CNT, CNS [13,77,115,130–136].

Un importante aspecto a tener en cuenta en el diseño de catalizadores soportados son las interacciones fuertes metal-soporte, *SMSI*. Estas se producen cuando ocurre una transferencia de carga entre el soporte y el metal, originando una perturbación de la estructura electrónica del catalizador, o cuando el metal es cubierto físicamente por una fina capa del soporte reducido, provocando el bloqueo de sitios activos superficiales del catalizador [137]. El origen de *SMSI* en el catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> es la transferencia de electrones desde Ru al soporte de TiO<sub>2</sub>. La transferencia de electrones produce cationes Ru<sup>v+</sup> cerca de la interfaz interna entre las partículas de Ru y el soporte de TiO<sub>2</sub>, lo que dificulta el proceso de reducción de Ru.

Aunque los soportes no deben presentar actividad en la reacción en la que participan, un interesante enfoque en FTS lo representan los catalizadores bifuncionales en los que el soporte cumple, además, una función de reacción. Debido a que en FTS se obtienen hidrocarburos de cadenas más largas que las fracciones de los distintos combustibles líquidos, el diseño de catalizadores con doble función, una función metálica para la síntesis de hidrocarburos y un soporte con una función ácida para su craqueo, es una propuesta de intensificación del proceso FT muy interesante que algunos investigadores han estudiado, utilizando catalizadores de Ru soportados en un material ácido. Y. Lee et al., ha empleado el Ru como promotor de un catalizador bifuncional de Co/SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 para la producción de hidrocarburos en el rango combustibles de aviación (C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>), con el objetivo de mejorar su hidrogenación [138]. Similar enfoque ha planteado J. Kang et al. para la producción de isoparafinas en el rango de gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) con catalizadores de Ru soportados en zeolita mesoporosa H-Beta [139], y C. Wang et al. [140], modificando el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con ácido tungstofosfórico (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) en el que ha depositado nanopartículas de Ru, obteniendo 145 % más hidrocarburos en el rango de gasolina que con el catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para todos los soportes, el tamaño de poro es importante ya que tiene una fuerte influencia en la selectividad en FTS. Debido a la mayor difusividad del H<sub>2</sub> en comparación con la del CO, en un soporte microporoso, el gas de síntesis tendrá una mayor relación H<sub>2</sub>/CO en los poros, y, por lo tanto, la selectividad hacia metano será mayor.

### 1.5.5 Desactivación y regeneración

El principal mecanismo de desactivación de los catalizadores de Ru en la FTS es la acumulación de especies carbonosas en la superficie del catalizador, bloqueando los centros activos para la FTS [141]. Una curva característica de actividad FT en función del tiempo de reacción con catalizadores de Ru soportado muestra una fuerte desactivación durante las primeras horas de reacción, hasta llegar a un estado estacionario, en el cual también puede observarse una mucho más leve velocidad de desactivación. Esto es debido al mecanismo de reacción antes descrito: en los sitios B5 se adsorben fuertemente las especies  $C^*$ , y  $O^*$ , inactivas para la FTS, por la disociación directa del CO, lo cual ocurre durante las primeras horas de reacción. La desactivación que se observa en estado estacionario puede deberse a muchos factores químicos o estructurales, propios del diseño del catalizador, como la aglomeración de las partículas de Ru debido a tratamientos térmicos a elevada temperatura o el empleo de soportes estructuralmente incompatibles con el Ru, lo que supone una menor superficie activa durante la reacción.

La regeneración de los catalizadores de Ru se efectúa con tratamientos térmicos con aire o  $H_2$ . El tratamiento con aire se hace a una temperatura suficientemente alta para oxidar los depósitos de carbono superficiales en óxidos de carbono, sin embargo, esto conlleva la aglomeración de las partículas de Ru, disminuyendo la actividad del catalizador. Con el tratamiento en  $H_2$  se consigue gasificar parcialmente los depósitos de carbono en la superficie del catalizador, mejorando ligeramente la actividad del catalizador [128].



## 4.6. Referencias

- [1] Comisión Europea, Lista de 2017 de materias primas fundamentales para la UE, (2017). <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2017/ES/COM-2017-490-F1-ES-MAIN-PART-1.PDF>.
- [2] Investment Mine, (n.d.). <http://www.infomine.com/investment/>.
- [3] X. Xu, H. Oosterbeek, J.H. Bitter, K.P. de Jong, A.J. van Dillen, H.P.C.E. Kuipers, G.L. Bezemer, J.E. Holewijn, F. Kapteijn, Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956–3964. <https://doi.org/10.1021/ja058282w>.
- [4] J.M. González-Carballo, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, F.J. García-García, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Evidences of two-regimes in the measurement of Ru particle size effect for co dissociation during fischer-tropsch synthesis, *ChemCatChem*. 6 (2014) 2084–2094. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402080>.
- [5] D. Liuzzi, F.J. Pérez-Alonso, S. Rojas, (in Press), Ru-M (M = Fe or Co) Catalysts with high Ru surface concentration for Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel*. (2021). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236121003112?dgcid=author#ab005>.
- [6] S. Storsæter, Borg, E.A. Blekkan, A. Holmen, Ø. Borg, E.A. Blekkan, A. Holmen, Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts, *J. Catal.* 231

- (2005) 405–419. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.036>.
- [7] S. Sadasivan, R.M. Bellabarba, R.P. Tooze, Size dependent reduction-oxidation-reduction behaviour of cobalt oxide nanocrystals, *Nanoscale*. 5 (2013) 11139–11146. <https://doi.org/10.1039/c3nr02877a>.
- [8] Van Berge P, Van De Loosdrecht J, Barradas S, Van Der Kraan A, Oxidation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts as a deactivation mechanism, *Catal. Today*. 58 (2000) 321–334. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00265-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00265-0).
- [9] D.J. Moodley, A.M. Saib, J. van de Loosdrecht, C.A. Welker-Nieuwoudt, B.H. Sigwebela, J.W. Niemantsverdriet, The impact of cobalt aluminate formation on the deactivation of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *Catal. Today*. 171 (2011) 192–200.
- [10] M. Claeys, E. Van Steen, On the effect of water during Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium catalyst, *Catal. Today*. 71 (2002) 419–427. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00469-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00469-2).
- [11] R. Zhang, H. Liu, Q. Li, B. Wang, L. Ling, D. Li, Insight into the role of the promoters Pt, Ru and B in inhibiting the deactivation of Co catalysts in Fischer-Tropsch synthesis, *Appl. Surf. Sci.* 453 (2018) 309–319. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.047>.
- [12] T.N. Phaahlamohlaka, M.W. Dlamini, M.W. Mogodi, D.O. Kumi, L.L. Jewell, D.G. Billing, N.J. Coville, A sinter resistant Co Fischer-Tropsch catalyst promoted with Ru and supported on titania

- encapsulated by mesoporous silica, *Appl. Catal. A Gen.* 552 (2018) 129–137.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.015>.
- [13] J. Shariati, A. Haghtalab, A. Mosayebi, Fischer–Tropsch synthesis using Co and Co–Ru bifunctional nanocatalyst supported on carbon nanotube prepared via chemical reduction method, *J. Energy Chem.* 28 (2019) 9–22.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.001>.
- [14] M.J. Parnian, A.T. Najafabadi, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, I. Nazzari, Ru promoted cobalt catalyst on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of different catalyst preparation method and Ru loadings on Fischer–Tropsch reaction and kinetics, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 183–195.
- [15] V. Vosoughi, A.K. Dalai, N. Abatzoglou, Y. Hu, Performances of promoted cobalt catalysts supported on mesoporous alumina for Fischer–Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 547 (2017) 155–163. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.032>.
- [16] A. Irandoust, A. Haghtalab, A Hybrid Reduction–Impregnation Method in Preparation of Co–Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis, *Catal. Letters.* 147 (2017) 2967–2981.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-017-2190-6>.
- [17] A.T.S. Ribeiro, V.V.L. Bezerra, R.A.C. Bartolomeu, C.A.M. Abreu, N.M.L. Filho, A.O.S. Silva, L.C.A. Maranhão, D. Merino, O. Sanz, M. Montes, G. Machado, L.C. Almeida, Influence of sucrose addition and acid treatment of silica-supported Co–Ru catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Fuel.* 231 (2018) 157–164.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.064>.
- [18] R. Oukaci, A.H. Singleton, J.G. Goodwin Jr, J.G. Goodwin, Comparison of patented Co F-T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 129–144. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00169-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00169-6).
- [19] M. Amin, B. Farzad, S. Laleh, Z. Yahya, Fischer-Tropsch synthesis: Variation of Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst performance due to changing dispersion, reducibility, acidity and strong metal-support interaction by Ru, Zr and Ce promoters, *Int. J. Chem. React. Eng.* 16 (2018). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0070>.
- [20] A.M. Saib, D.J. Moodley, I.M. Ciobîc, M.M. Hauman, B.H. Sigwebela, C.J. Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, J. Van De Loosdrecht, Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts, in: *Catal. Today*, 2010: pp. 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.008>.
- [21] U. Nations, Intergovernmental Panel on Climate Change, (n.d.). <https://www.ipcc.ch/>.
- [22] Asamblea General de las Naciones Unidas, Nuestro futuro en común o Informe Brundtland, 1983. <https://undocs.org/es/A/42/427>.
- [23] Asamblea General de las Naciones Unidas, Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 1997. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf>.

- [24] Asamblea General de las Naciones Unidas, Acuerdo de París, 2015. [https://unfccc.int/sites/default/files/spanish\\_paris\\_agreement.pdf](https://unfccc.int/sites/default/files/spanish_paris_agreement.pdf).
- [25] IRENA, Global energy transformation: A roadmap to 2050, Abu Dhabi, 2019. [www.irena.org/publications](http://www.irena.org/publications).
- [26] IRENA, Renewable capacity highlights, 2020.
- [27] S. Zarrilli, El mercado emergente de biocombustibles: consecuencias normativas, comerciales y de desarrollo, in: Conf. Las Nac. Unidas Sobre Comer. y Desarro. UNCTAD/DITC/TED/2006/4, 2006.
- [28] P.K. Swain, L.M. Das, S.N. Naik, Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4917–4933. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.061>.
- [29] M. Briggs, Widescale biodiesel production from algae, *Aquac. Mag.* (2008).
- [30] I.A. Murillo, Analysis of the viability of ethanol production in Brazil: economical, social & environmental implications, *Energy Environ. Res.* 3 (2013).
- [31] R. Ahorsu, F. Medina, M. Constantí, Significance and challenges of biomass as a suitable feedstock for bioenergy and biochemical production: A review, *Energies.* 11 (2018) 3366.
- [32] E.-M. Aro, From first generation biofuels to advanced solar biofuels, *Ambio.* 45 (2016) 24–31.

- [33] IRENA, Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050, Abu Dhabi, 2020. [www.irena.org/publications](http://www.irena.org/publications).
- [34] IRENA, Discussions on Sustainable Aviation Take Place in Abu Dhabi, (2020). <https://www.irena.org/newsroom/articles/2020/Feb/Discussions-on-Sustainable-Aviation-Take-Place-in-Abu-Dhabi>.
- [35] J.J. Spivey, Y.F. Han, Catalysis: Volume 30, Royal Society of Chemistry, 2018. <https://books.google.es/books?id=AnVaDwAAQBAJ>.
- [36] Flexible dimethyl ether production from biomass gasification with sorption-enhanced process (FLEDGED EU Project), (n.d.). <http://www.fledged.eu/>.
- [37] I. Secretariat, Aviation's contribution to Climate Change, BAN Ki-Moon. (2010).
- [38] G. Air Transport Action, Aviation/Benefits beyond Borders: Global Summary, Geneva, Switzerland, 2016. [https://aviationbenefits.org/media/26786/ATAG\\_\\_AviationBenefits2014\\_FULL\\_LowRes.pdf](https://aviationbenefits.org/media/26786/ATAG__AviationBenefits2014_FULL_LowRes.pdf).
- [39] S.S. Jagtap, Evaluation of blended Fischer-Tropsch jet fuel feedstocks for minimizing human and environmental health impacts of aviation, in: AIAA Propuls. Energy 2019 Forum, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Indianapolis, IN, 2019: p. 4412. <https://doi.org/10.2514/6.2019-4412>.
- [40] J.I. Hileman, R.W. Stratton, P.E. Donohoo, Energy content and

- alternative jet fuel viability, *J. Propuls. Power.* 26 (2010) 1184–1196.
- [41] V. Efecan, E. Gürgen, INVESTIGATION OF THE USABILITY OF RENEWABLE ENERGY IN MARITIME TRANSPORTATION, *Mersin Univ. J. Marit. Fac.* 1 (2019) 30–39.
- [42] W. Liu, J. Wang, D. Bhattacharyya, Y. Jiang, D. DeVallance, Economic and environmental analyses of coal and biomass to liquid fuels, *Energy*. 141 (2017) 76–86. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.09.047>.
- [43] Total, BioTfuel: developing Second-Generation Biofuels, (n.d.). <https://www.total.com/energy-expertise/projects/bioenergies/biotfuel-converting-plant-wastes-into-fuel>.
- [44] M.E. Dry, The fischer–tropsch process: 1950–2000, *Catal. Today*. 71 (2002) 227–241.
- [45] F. Fischer, H. Tropsch, The preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen, *Brennstoff-Chem.* 4 (1923) 276–285.
- [46] K. Weissermel, H.J. Arpe, *Química orgánica industrial*, Editorial Reverte, 1981. <https://books.google.es/books?id=UxA3kcGM-i0C>.
- [47] S. Mokhatab, W.A. Poe, J.Y. Mak, *Handbook of natural gas transmission and processing: principles and practices*, Gulf professional publishing, 2018.

- [48] A.C. Vosloo, Fischer–Tropsch: a futuristic view, *Fuel Process. Technol.* 71 (2001) 149–155.
- [49] A.K. Prabhu, R. Radhakrishnan, S.T. Oyama, Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors, *Appl. Catal. A Gen.* 183 (1999) 241–252.
- [50] M. Ojeda, S. Rojas, *Biofuels from Fischer-Tropsch Synthesis*, Nova Science Publishers, 2010.
- [51] R. Luque, J. Clark, *Handbook of biofuels production: Processes and technologies*, Elsevier, 2010.
- [52] R.G. dos Santos, A.C. Alencar, Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 18114–18132.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133>.
- [53] P.M. Maitlis, What is Fischer–Tropsch?, *Greener Fischer-Tropsch Process. Fuels Feed.* (2013) 1–15.  
<https://doi.org/doi:10.1002/9783527656837.ch1>.
- [54] R. Guettel, U. Kunz, T. Turek, Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis, *Chem. Eng. Technol. Ind. Chem. Equipment-Process Eng.* 31 (2008) 746–754.
- [55] U.D. of Energy, *Gasification plants database*, (2016).  
<https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification-plant-databases>.



- [56] Kaidi - Biorefineries, (n.d.). <http://www.kaidi.fi/>.
- [57] Velocys - Biorefineries, (n.d.). <https://www.velocys.com/projects/>.
- [58] Repsol, Planta de combustibles sintéticos Repsol-Petronor, (2020). <https://www.repsol.com/es/energia-innovacion/technology-lab/nueva-movilidad/combustibles-cero-emisiones/index.cshtml>.
- [59] G.P. Van Der Laan, A.A.C.M.C.M. Beenackers, Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 41 (1999) 255–318. <https://doi.org/10.1081/CR-100101170>.
- [60] H.H. Wang, Y. Yang, J. Xu, H.H. Wang, M. Ding, Y. Li, Study of bimetallic interactions and promoter effects of FeZn, FeMn and FeCr Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 326 (2010) 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.04.009>.
- [61] A. Aitbekova, E.D. Goodman, L. Wu, A. Boubnov, A.S. Hoffman, A. Genc, H. Cheng, L. Casalena, S.R. Bare, M. Cargnello, Engineering of Ruthenium–Iron Oxide Colloidal Heterostructures: Improved Yields in CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Hydrocarbons, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 58 (2019) 17451–17457. <https://doi.org/10.1002/anie.201910579>.
- [62] F.J. Pérez-Alonso, T. Herranz, S. Rojas, M. Ojeda, M. López Granados, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M. Gracia, J.R. Gancedo, Evolution of the bulk structure and surface species on Fe–Ce catalysts during the Fischer–Tropsch synthesis, *Green Chem.* 9 (2007) 663–670. <https://doi.org/10.1039/B614139K>.

- [63] I.O. Pérez De Berti, J.F. Bengoa, S.J. Stewart, M. V. Cagnoli, G. Pecchi, S.G. Marchetti, Effect of activation atmosphere in the Fischer-Tropsch Synthesis using a “quasi-model” catalyst of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles supported on SBA-15, in: *J. Catal.*, 2016: pp. 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.004>.
- [64] P. Wang, W. Chen, F.-K. Chiang, A.I. Dugulan, Y. Song, R. Pestman, K. Zhang, J. Yao, B. Feng, P. Miao, Synthesis of stable and low-CO<sub>2</sub> selective  $\epsilon$ -iron carbide Fischer-Tropsch catalysts, *Sci. Adv.* 4 (2018) eaau2947.
- [65] T. Herranz, S. Rojas, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J.L.G. Fierro, Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas, *J. Catal.* 243 (2006) 199–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.012>.
- [66] C.G. Visconti, M. Martinelli, L. Falbo, A. Infantes-Molina, L. Lietti, P. Forzatti, G. Iaquaniello, E. Palo, B. Picutti, F. Brignoli, CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 200 (2017) 530–542.
- [67] M.E. Dry, The fischer-tropsch synthesis, *Catal. Sci. Technol.* 1 (1981) 159–255.
- [68] A. Comazzi, C. Pirola, A. Di Michele, M. Compagnoni, F. Galli, I. Rossetti, F. Manenti, C.L. Bianchi, Flame Spray Pyrolysis as fine preparation technique for stable Co and Co/Ru based catalysts for FT process, *Appl. Catal. A Gen.* 520 (2016) 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.010>.

- [69] T. Das, G. Deo, Effects of metal loading and support for supported cobalt catalyst, *Catal. Today*. 198 (2012) 116–124. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.028>.
- [70] A. Brumby, M. Verhelst, D. Cheret, Recycling GTL catalysts—A new challenge, *Catal. Today*. 106 (2005) 166–169.
- [71] M. Chang, C.A. Coulaloglou, S.J.-M. Hsia, C.J. Mart, Slurry hydrocarbon synthesis process with multistage catalyst rejuvenation, US 5,821,270, 1998.
- [72] G.L. Beer, Process and apparatus for regenerating a particulate catalyst, US 6,201,030, 2001.
- [73] H.A. Wright, Regeneration procedure for Fischer-Tropsch catalyst, US 6,486,220, 2002.
- [74] J.F. Izquierdo, J.F.I. Torres, *Cinética de las Reacciones Químicas*, Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, 2004. <https://books.google.es/books?id=IdJ03bLyxH4C>.
- [75] H. Kölbel, M. Ralek, The Fischer-Tropsch synthesis in the liquid phase, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 225–274.
- [76] A. Alayat, E. Echeverria, D.N. McLlroy, A.G. McDonald, Enhancement of the catalytic performance of silica nanosprings (NS)-supported iron catalyst with copper, molybdenum, cobalt and ruthenium promoters for Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel Process. Technol.* 177 (2018) 89–100. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.020>.

- [77] X. Wang, X.-P. Fu, W.-Z. Yu, C. Ma, C.-J. Jia, R. Si, Synthesis of a ceria-supported iron–ruthenium oxide catalyst and its structural transformation from subnanometer clusters to single atoms during the Fischer–Tropsch synthesis reaction, *Inorg. Chem. Front.* 4 (2017) 2059–2067.
- [78] L. Liu, M. Yu, Q. Wang, B. Hou, L. Jia, C. Chen, D. Li, Theoretically predicted surface morphology of FCC cobalt nanoparticles induced by Ru promoter, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 187–195. <https://doi.org/10.1039/C9CY01892A>.
- [79] O.A. Kungurova, A.A. Khassin, S. V Cherepanova, A.A. Saraev, V. V Kaichev, N. V Shtertser, G.K. Chermashentseva, E.Y. Gerasimov, E.A. Paukshtis, O. V Vodyankina, T.P. Minyukova, G. Abou-Jaoudé,  $\delta$ -Alumina supported cobalt catalysts promoted by ruthenium for Fischer-Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 539 (2017) 48–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.04.003>.
- [80] C. Hogue, Shrinking the dead zone, *Chem. Eng. News.* 85 (2007) 11.
- [81] J.P. Hindermann, G.J. Hutchings, A. Kiennemann, Mechanistic aspects of the formation of hydrocarbons and alcohols from CO hydrogenation, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 35 (1993) 1–127. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0000375784&partnerID=40&md5=1c90efaa572196a18e8a71114ab706e6>.
- [82] E. Iglesia, Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-

- Tropsch synthesis catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 161 (1997) 59–78.
- [83] R.B. Anderson, H. Kölbel, M. Rálek, *The fischer-tropsch synthesis*, Academic Press New York, 1984.
- [84] von H. Pichler, H. Schulz, Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H<sub>2</sub>, *Chemie Ing. Tech.* 42 (1970) 1162–1174.
- [85] J. Gaube, H.-F. Klein, Further support for the two-mechanisms hypothesis of Fischer–Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 374 (2010) 120–125.
- [86] M.E. Dry, High quality diesel via the Fischer–Tropsch process—a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process. Environ. Clean Technol.* 77 (2002) 43–50.
- [87] P. Biloen, W.M.H. Sachtler, Mechanism of hydrocarbon synthesis over Fischer-Tropsch catalysts, in: *Adv. Catal.*, Elsevier, 1981: pp. 165–216.
- [88] M. Ojeda, R. Nabar, A.U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis, *J. Catal.* 272 (2010) 287–297.
- [89] S. Storsæter, D. Chen, A. Holmen, Microkinetic modelling of the formation of C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> products in the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalysts, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2051–2063.
- [90] I.M. Ciobica, R.A. Van Santen, Carbon monoxide dissociation on planar and stepped Ru(0001) surfaces, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003)

- 3808–3812. <https://doi.org/10.1021/jp030010x>.
- [91] S. Shetty, R.A. Van Santen, CO dissociation on Ru and Co surfaces: The initial step in the Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Today*. 171 (2011) 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.04.006>.
- [92] S. Shetty, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, Direct versus hydrogen-assisted CO dissociation, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12874–12875.
- [93] R.A. Van Santen, M.M. Ghouri, S. Shetty, E.M.H.H. Hensen, Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch reaction; Molecular kinetics simulations, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 891–911. <https://doi.org/10.1039/c1cy00118c>.
- [94] J. Xu, Y. Yang, Y.-W. Li, Recent development in converting coal to clean fuels in China, *Fuel*. 152 (2015) 122–130.
- [95] A. De Klerk, Environmentally friendly refining: Fischer–Tropsch versus crude oil, *Green Chem.* 9 (2007) 560–565.
- [96] T.M. Sakuneka, A. de Klerk, R.J.J. Nel, A.D. Pienaar, Synthetic jet fuel production by combined propene oligomerization and aromatic alkylation over solid phosphoric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1828–1834.
- [97] F.J. Keil, Methanol-to-hydrocarbons: Process technology, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 49–66. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00320-5).
- [98] A. de Klerk, E. Furimsky, Catalysis in the refining of Fischer-

- Tropsch syncrude, *Platin. Met. Rev.* 55 (2011) 263–267.
- [99] A.P. Steynberg, M.E. Dry, Fischer-Tropsch technology, series: studies in surface science and catalysis, (2004).
- [100] R. Krishna, S.T. Sie, Design and scale-up of the Fischer–Tropsch bubble column slurry reactor, *Fuel Process. Technol.* 64 (2000) 73–105.
- [101] R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Vosloo, Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 13–26. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00161-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00161-1).
- [102] A.P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C. Vosloo, High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice, *Appl. Catal. A Gen.* 186 (1999) 41–54.
- [103] D.J. Duvenhage, T. Shingles, Synthol reactor technology development, *Catal. Today.* 71 (2002) 301–305.
- [104] A.M. Strange, AIChE 2003 Spring National Meeting, New Orleans, LA. (2003).
- [105] J.J. Lerou, A.L. Tonkovich, L. Silva, S. Perry, J. McDaniel, Microchannel reactor architecture enables greener processes, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 380–385.
- [106] Heinz J. Robota, Laura Richard, S. Deshmukh, S. LeViness, ITPC, in: *Velocys (Ed.), Fischer-Tropsch Synth. a Microchannel React. Influ. Co/SiO<sub>2</sub> Catal. Struct. FTS Perform.*, Doha, Qatar, 2014.

- [107] Paul F. Schubert, Andre P. Steyberg, GTL technology Forum, in: Velocys (Ed.), Impact Catal. Perform. Commer. GTL Plant Des. Oper., Houston, 2015.
- [108] Martin Philip Rohde, In-situ H<sub>2</sub>O removal via hydrophilic membranes during Fischer-Tropsch and other fuel-related synthesis reactions, 2010.
- [109] D. Liuzzi, F. Pérez Alonso, J.L.G. Fierro, S. Rojas, F.L. Van Wijk, I. Roghair, M. van S. Annaland, E. Fernandez, J.L.J.L. Viviente, D.A.P. Tanaka, Catalytic membrane reactor for the production of biofuels, *Catal. Today.* 268 (2016) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.014>.
- [110] A.A. Khassin, A.G. Sipatrov, G.K. Chermashetseva, T.M. Yurieva, V.N. Parmon, Fischer–Tropsch synthesis using plug-through contactor membranes based on permeable composite monoliths. Selectivity control by porous structure parameters and membrane geometry, *Top. Catal.* 32 (2005) 39–46.
- [111] D. Liuzzi, E. Fernandez, S. Perez, E. Ipiñazar, A. Arteche, J.L.G. Fierro, J.L. Viviente, D.A. Pacheco Tanaka, S. Rojas, Advances in membranes and membrane reactors for the Fischer-Tropsch synthesis process for biofuel production, *Rev. Chem. Eng.* 0 (2020). <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0067>.
- [112] R. Van Hardeveld, F. Hartog, The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals, *Surf. Sci.* 15 (1969) 189–230.
- [113] D. Liuzzi, F.J. Pérez-Alonso, F.J. García-García, F. Calle-Vallejo, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Identifying the time-dependent



- predominance regimes of step and terrace sites for the Fischer-Tropsch synthesis on ruthenium based catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 6495–6503. <https://doi.org/10.1039/c6cy00476h>.
- [114] J.M.G. Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer–Tropsch Synthesis, *J. Catal.* 284 (2011) 102–108. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.008>.
- [115] J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel, *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 2565–2568.
- [116] X.-Y. Quek, R. Pestman, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, Structure sensitivity in the ruthenium nanoparticle catalyzed aqueous-phase Fischer–Tropsch reaction, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3510–3523.
- [117] R. Van Santen, Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 57–66. [http://sfx.bibliotecas.csic.es/sfx\\_local?sid=google&auinit=RA&au last=Van Santen&atitle=Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships&id=doi%3A10.1021%2Far800022m&title=Account s of chemical research&volume=42&issue=1&date=2008&s](http://sfx.bibliotecas.csic.es/sfx_local?sid=google&auinit=RA&au last=Van Santen&atitle=Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships&id=doi%3A10.1021%2Far800022m&title=Account s of chemical research&volume=42&issue=1&date=2008&s).
- [118] C. Strebel, S. Murphy, R.M. Nielsen, J.H. Nielsen, I. Chorkendorff, Probing the active sites for CO dissociation on ruthenium nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8005–8012.
- [119] M. Guraya, S. Sprenger, W. Rarog-Pilecka, D. Szmigiel, Z.

- Kowalczyk, M. Muhler, The effect of promoters on the electronic structure of ruthenium catalysts supported on carbon, *Appl. Surf. Sci.* 238 (2004) 77–81.
- [120] K. Murata, I. Takahara, M. Inaba, Y. Liu, Effects of Li and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support on the improvement of light hydrocarbons selectivity in Ru-based Fischer–Tropsch reaction, *React. Kinet. Mech. Catal.* 117 (2016) 129–146.
- [121] L. Gonzalo-Chacón, M. Almohalla, E. Gallegos-Suarez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Effects of the reduction temperature over ex-chloride Ru Fischer–Tropsch catalysts supported on high surface area graphite and promoted by potassium, *Appl. Catal. A Gen.* 480 (2014) 86–92.
- [122] J.L. Eslava, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Effect of different promoter precursors in a model Ru-Cs/graphite system on the catalytic selectivity for Fischer-Tropsch reaction, *Appl. Surf. Sci.* 447 (2018) 307–314.
- [123] J.M. González-Carballo, F.J. Pérez-Alonso, F.J. García-García, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, S. Rojas, In-situ study of the promotional effect of chlorine on the Fischer-Tropsch synthesis with Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Catal.* 332 (2015) 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.008>.
- [124] T. Komatsu, Y. Fukui, Fischer–Tropsch synthesis on RuTi intermetallic compound catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 279 (2005) 173–180.
- [125] K. Murata, K. Okabe, M. Inaba, I. Takahara, Y. Liu, Zr-and Li-

- Modified Ru/Sio 2 Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis, *Catal. Letters*. 128 (2009) 343–348.
- [126] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba, I. Takahara, Additive effect of Mn on catalytic activity of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Fischer–Tropsch synthesis, *J. Japan Pet. Inst.* 51 (2008) 252–253.
- [127] M.J. Parnian, A.A. Khodadadi, A.T. Najafabadi, Y. Mortazavi, Preferential chemical vapor deposition of ruthenium on cobalt with highly enhanced activity and selectivity for Fischer–Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 470 (2014) 221–231.
- [128] J.M. González Carballo, E. Finocchio, S. García, S. Rojas, M. Ojeda, G. Busca, J.L.G. Fierro, Support effects on the structure and performance of ruthenium catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1013–1023. <https://doi.org/10.1039/c1cy00136a>.
- [129] A. Kim, D.P. Debecker, F. Devred, V. Dubois, C. Sanchez, C. Sasse, CO<sub>2</sub> methanation on Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts: On the effect of mixing anatase and rutile TiO<sub>2</sub> supports, *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 615–625.
- [130] X. Yang, W. Wang, L. Wu, X. Li, T. Wang, S. Liao, Effect of confinement of TiO<sub>2</sub> nanotubes over the Ru nanoparticles on Fischer–Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 526 (2016) 45–52.
- [131] J.L. Eslava, E. Gallegos-Suárez, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Effect of Mo promotion on the activity and selectivity of Ru/Graphite catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Today*. (2019).

- [132] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba, I. Takahara, Effect of Mn addition on activity and resistance to catalyst deactivation for Fischer–Tropsch synthesis over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1531–1537.
- [133] W. Bungmek, P. Kongkinka, S. Chotiwan, P. Viravathana, La-ZrO<sub>2</sub> and Ru-ZrO<sub>2</sub> Promoted Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis, in: *Trans Tech Publ*, n.d.: pp. 551–554.
- [134] M.R. Goldwasser, M.L. Cubeiro, M.C. Da Silva, M.J. Pérez Zurita, G. Leclercq, L. Leclercq, M. Dufour, L. Gengembre, G.C. Bond, A.D. Hooper, Zirconia modified Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the synthesis of oxygenated products from syngas, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 15–22.  
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-1542379305&partnerID=40&md5=b6901fc1997da7ffd4e16db7f00abbfe>.
- [135] H.E. Figen, S.Z. Baykara, Effect of ruthenium addition on molybdenum catalysts for syngas production via catalytic partial oxidation of methane in a monolithic reactor, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 1129–1138.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.173>.
- [136] A. Tavasoli, S. Taghavi, Performance enhancement of bimetallic Co-Ru/CNTs nano catalysts using microemulsion technique, *J. Energy Chem.* 22 (2013) 747–754. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60099-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60099-6).
- [137] Q. Fu, T. Wagner, Interaction of nanostructured metal overlayers

- with oxide surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 431–498.
- [138] Y.-P. Li, L.-G. Chen, T.-J. Wang, L.-L. Ma, C.-Z. Wu, S.-B. Qiu, Ru modified Co/SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts for jet fuel-range hydrocarbons synthesis, *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.* 42 (2014) 727–732.  
<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84904900866&partnerID=40&md5=be122f42c1a70796797138af34331a81>.
- [139] J. Kang, K. Cheng, L. Zhang, Q. Zhang, J. Ding, W. Hua, Y. Lou, Q. Zhai, Y. Wang, Mesoporous zeolite-supported ruthenium nanoparticles as highly selective Fischer–Tropsch catalysts for the production of C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub> isoparaffins, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2013) 5200–5203.
- [140] C. Wang, J. Yang, Y. Sun, Q. Li, Y. Zheng, Y.H. Hu, Highly selective production of C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub> hydrocarbons over efficient Ru/heteropoly-acid catalysts, *Fuel* 244 (2019) 395–402.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.024>.
- [141] J.M.G. Carballo, E. Finocchio, S. García-Rodríguez, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, G. Busca, S. Rojas, Insights into the deactivation and reactivation of Ru/TiO<sub>2</sub> during Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Today* 214 (2013) 2–11.

# Capítulo 2

---

*Objetivos*

## Objetivos generales

En esta Tesis Doctoral se estudia la reacción de Fischer-Tropsch con catalizadores basados en Ru, en reactores convencionales de lecho fijo y reactores de membrana a escala laboratorio. Los objetivos generales que se persiguen en este estudio, son:

1. Mejorar la productividad del proceso Fischer-Tropsch desde el punto de vista de la intensificación del proceso, a través del diseño de catalizadores muy activos y altamente selectivos, así como de reactores más eficientes para la reacción FT, de manera que resulte factible su aplicación en una planta BtL donde es necesaria una alta productividad para desarrollos rentables.
  - 1.1. Tal y como se revisó en el capítulo de introducción, el alto precio del Ru puede representar un importante inconveniente para su empleo como catalizador en la FTS a nivel industrial; sin embargo, el Ru es un metal altamente activo y selectivo, por lo que, haciendo un uso óptimo del mismo, se pueden alcanzar los altos niveles de productividad en la FTS para plantas BtL. Por ello, se plantean los siguientes objetivos específicos para la optimización de catalizadores basados en Ru:
    - 1.1.1. Preparación de un catalizador con una alta dispersión y enriquecimiento superficial de Ru para su mejor aprovechamiento en la FTS.
    - 1.1.2. Caracterización de la estructura y morfología del catalizador y medida de su actividad catalítica para encontrar las relaciones estructura-actividad que permitan un diseño más óptimo de un catalizador basado en Ru.

- 1.2. Otra vía para mejorar la productividad e la FTS, es alcanzar una alta selectividad hacia hidrocarburos de cadena larga empleando un reactor estructurado, como el reactor de membrana de lecho fijo. Específicamente se plantea el uso de un reactor de membrana con alimentación distribuida de  $H_2$  a lo largo del lecho catalítico, al que se pueda alimentar gas de síntesis proveniente de la gasificación de biomasa ( $H_2/CO=1$ ), lo que permitiría prescindir de una unidad WGS para acondicionar el gas de síntesis, y alcanzar así, una relación estequiométrica  $H_2/CO=2$  en todo el lecho. Además, permitiría mantener una transferencia de masa y calor constante a lo largo del lecho catalítico. Con esta finalidad se plantean los siguientes objetivos específicos:
  - 1.2.1. Optimización del sistema de reacción para el empleo una membrana de Pd/Ag para el permeado selectivo de  $H_2$  en un reactor de lecho fijo.
  - 1.2.2. Medida de la permeabilidad de  $H_2$  de la membrana en condiciones realistas de FTS.
  - 1.2.3. Estudio de la actividad catalítica de un catalizador de Ru empleando un gas de síntesis con una relación  $H_2/CO=1$ , alimentando la cantidad necesaria de  $H_2$  para alcanzar una relación  $H_2/CO=2$ , a través de una membrana de Pd/Ag, estableciendo la comparación con una medida similar (relación  $H_2/CO=2$ ) con el mismo catalizador en el reactor de lecho fijo convencional
2. Estudio de los mecanismos de la reacción FT con catalizadores de Ru con el fin de diseñar nuevos catalizadores con su desempeño optimizado. Tal como se ha descrito en el capítulo 1, en una partícula de Ru coexisten, al menos, dos tipos de centros activos para la reacción



FT, los sitios B5, muy activos, en los que se absorbe muy fuertemente el CO provocando un bloqueo de los mismos, y los centros activos de llamados de terraza, menos activos, pero más estables. También se han estudiado previamente los mecanismos de reacción en cada centro activo de una partícula de Ru en la reacción FT. En los sitios B5 la disociación de CO es directa, mientras que, en los sitios de terraza, la disociación de CO se lleva a cabo de forma asistida por H\*. Sin embargo, lo conocido hasta ahora no explica, desde el punto de vista del mecanismo de reacción, la fuerte desactivación que sufren los catalizadores de Ru en la FTS durante las primeras horas de reacción. Para elucidar este hecho, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- 2.1. Bloquear selectivamente uno los distintos tipos de centros activos de un catalizador de Ru durante la FTS, a través del empleo de Boro
- 2.2. Estudio la actividad del catalizador con y sin Boro y de su análisis estructural y morfológico mediante distintas técnicas de caracterización para establecer el comportamiento ante la desactivación de los diferentes centros activos
- 2.3. Emplear cálculos mecanocuánticos que permita explicar teóricamente los resultados experimentales.

*Técnicas  
experimentales*

# Capítulo 3

---

### **3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES 115**

---

#### **3.1 MATERIALES Y METODOLOGÍA EN LA PREPARACIÓN DE**

##### **CATALIZADORES 115**

3.1.1 CATALIZADOR RU/TiO<sub>2</sub> 117

3.1.2 CATALIZADORES xB-RU/TiO<sub>2</sub> 117

3.1.3 CATALIZADOR RU/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 118

3.1.4 CATALIZADORES RU-M/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 118

#### **3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 119**

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) 119

3.2.2 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N<sub>2</sub> 121

3.2.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (H<sub>2</sub>-TPR) 123

3.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE BARRIDO (STEM) 125

3.2.5 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS) 127

3.2.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) 128

#### **3.3 MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA 130**

3.3.1 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL EN EL  
REACTOR TUBULAR DE LECHO FIJO 131

3.3.2 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL EN EL  
REACTOR TUBULAR DE MEMBRANA DE LECHO FIJO 134

3.3.3 ANÁLISIS DE DATOS 140

3.3.4 CRITERIOS DE DISEÑO DE REACTORES 142

#### **REFERENCIAS 144**

## **3 Técnicas experimentales**

En este capítulo se describen las técnicas de preparación de los catalizadores estudiados en esta tesis doctoral, así como las técnicas de caracterización con las que se han analizado los distintos materiales y, finalmente, la descripción del equipo de reacción para la evaluación de la actividad catalítica de los distintos materiales.

### **3.1 Materiales y metodología en la preparación de catalizadores**

Los catalizadores empleados en el desarrollo de esta tesis doctoral se prepararon mediante los métodos de (i) impregnación a humedad incipiente y de (ii) reducción-precipitación. A continuación, se describen estos métodos de forma general.

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en agregar una disolución del precursor del metal gota a gota sobre el soporte, de manera que el volumen de disolución es igual al volumen de poros del soporte. Los catalizadores que contienen Ru y B se prepararon mediante esta técnica secuencialmente, de manera que, primero, se impregnó el soporte con la disolución del precursor de Ru, seguido de un proceso de secado y calcinado. El sólido obtenido se impregnó nuevamente con una disolución del precursor de B, y después fue secado y calcinado. El procedimiento detallado de la preparación de catalizadores basados en Ru mediante este método se describe en los apartados 3.1.1, 3.1.2 y 3.1.3

El método de reducción-precipitación consiste en el uso de un agente reductor en exceso para obtener un precipitado del metal en su forma reducida; en este caso el Co y el Fe. Posteriormente, se añade una disolución del precursor de Ru a la suspensión que contiene las partículas metálicas precipitadas de Fe o Co para su reducción sobre dicha superficie metálica. Finalmente se añade el soporte,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El material obtenido es lavado, filtrado y secado a temperatura ambiente. El procedimiento detallado de la preparación de catalizadores basados en Ru mediante este método se describe en el apartado 3.1.4.

En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de todos los catalizadores empleados en el desarrollo de esta tesis doctoral, los precursores, soportes, carga nominal y técnica de preparación.

Tabla 3.1. Catalizadores empleados en el desarrollo de esta tesis doctoral

Catalizador	Soporte	Precursor metálico	Carga nominal Ru (wt.%)	Método de preparación
<b>Ru/TiO<sub>2</sub></b>		$\text{Ru(NO)(NO}_3)_3$		
<b>0.1B-Ru/TiO<sub>2</sub></b>		$\text{Ru(NO)(NO}_3)_3$ ; $\text{HBO}_3$		
<b>0.25B-Ru/TiO<sub>2</sub></b>	TiO <sub>2</sub> (Degussa P25, 80 %)		3	Impregnación a humedad incipiente
<b>1B-Ru/TiO<sub>2</sub></b>	anatasa, 20 % rutilo)			
<b>2B-Ru/TiO<sub>2</sub></b>				

Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
Ru-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (~ 240 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; Fe(SO <sub>4</sub> )	1
Ru-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ru(NO)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; Co(SO <sub>4</sub> )	

Reducción-precipitación

El sufijo en los catalizadores que contienen B hace referencia a la relación atómica B/Ru.

La relación atómica Fe/Ru y Co/Ru en los catalizadores Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, es 10.

### 3.1.1 Catalizador Ru/TiO<sub>2</sub>

El catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> se preparó mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Para ello se preparó una disolución acuosa 0,09 M de RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> la cual se añadió gota a gota sobre el soporte TiO<sub>2</sub> P25 (20 % fase rutilo y 80 % fase anatasa), conociendo el volumen de poro del soporte (3,3 mL/g), para obtener una carga másica de Ru de 3 %. Una vez impregnado el TiO<sub>2</sub> con la disolución del precursor de Ru, se secó el sólido a temperatura ambiente durante 12 h, y luego fue sometido a un tratamiento de calcinación en estufa a 450 °C durante 3 horas, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

### 3.1.2 Catalizadores xB-Ru/TiO<sub>2</sub>

El catalizador Ru/TiO<sub>2</sub> se dividió en 4 alícuotas equivalentes, las cuales fueron dopadas con B según las siguientes proporciones molares Ru:B= 1:0,1 - 1:0,25 - 1:1 - 1:2. Se prepararon disoluciones acuosas del precursor de B (ácido bórico, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Aldrich, 99.97% trace metals basis) y se añadieron gota a gota sobre el catalizador Ru/TiO<sub>2</sub>, y posteriormente se secaron a temperatura ambiente durante 12 h. Finalmente, las muestras se calcinaron en estufa a 450 °C durante 3 h, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

### 3.1.3 Catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El catalizador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se preparó mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Para ello se preparó una disolución acuosa de RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> para obtener una carga másica de Ru de 3 %, la cual se añadió gota a gota sobre el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 240 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Una vez impregnado el soporte con la disolución del precursor de Ru, se secó el sólido a temperatura ambiente durante 12 h.

### 3.1.4 Catalizadores Ru-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se preparó una disolución acuosa con la cantidad de precursor adecuada de Fe o Co (Fe(SO<sub>4</sub>) o Co(SO<sub>4</sub>), respectivamente) necesaria para lograr una relación Ru/M= 0,1 en el catalizador final. A esta disolución acuosa con el precursor de Fe o Co se añadió un exceso de NaBH<sub>4</sub> (solución acuosa 0,075 M) en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> para obtener la precipitación de las partículas metálicas de Fe o Co. Después de eliminar el exceso de H<sub>2</sub> burbujeando N<sub>2</sub> con agitación durante varias horas, se añadió gota a gota a la suspensión de partículas metálicas de Fe y Co una disolución acuosa 0,009 M del precursor de Ru(Ru(NO) (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (31,30 % de Alfa Aesar). De esta manera, la reducción-precipitación de Ru tiene lugar en la superficie de las nanopartículas reducidas de Fe o Co. Posteriormente, se añadió  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la dispersión que contiene las nanopartículas de M-Ru para obtener el catalizador soportado. Los pesos de los precursores metálicos se establecieron para lograr una carga másica de Ru de 1%, dando como resultado cargas de Co y Fe de 5.8 y 5.5%, respectivamente. Finalmente, el sólido obtenido se filtró y enjuagó varias veces con agua destilada.

## **3.2 Técnicas de caracterización**

### **3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)**

El análisis estructural de los catalizadores obtenidos se realizó por difracción de rayos X en polvo. Mediante esta técnica determinamos la composición, la cristalinidad, la pureza y el grado de orden de las muestras.

Por lo general, los sólidos tienden a distribuirse de forma ordenada y periódica en el espacio, debido a las elevadas fuerzas de cohesión entre sus partículas constitutivas. Son los llamados sólidos cristalinos, y están formados por átomos que forman redes cristalinas. La dispersión de rayos X ocurre en todas las direcciones y energías, la difracción solo ocurre cuando no hay cambio de energía, es decir que no toda la dispersión es difracción.

Cuando un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda del orden de la distancia interatómica [1] incide con un ángulo  $\theta$  en una estructura ordenada, el haz reflejado de forma elástica, es decir, sin que haya cambio de energía, forma también un ángulo  $\theta$  con dicha estructura; es decir, que el ángulo entre el rayo incidente y reflejado es de  $2\theta$ . Como las estructuras cristalinas están formadas por varios planos paralelos, las reflexiones de cada uno pueden interferir entre sí: debido a la naturaleza ondulatoria de los rayos X, se producen interferencias constructivas si el camino recorrido por un rayo reflejado en un plano difiere del camino recorrido por el rayo reflejado en el plano siguiente de la red cristalina un número entero de longitudes de onda. Así, la distancia interplanar se puede calcular dependiendo del ángulo de difracción a una longitud de onda determinada según la condición de Bragg:



$$n \lambda \ (n = 0, 1, 2, \dots) = 2 * d_{hkl} * \text{sen}(\theta) \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde  $n$  es el orden de difracción (número entero),  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar ( $h$ ,  $k$  y  $l$  son los *índices de Miller* y definen un conjunto de planos paralelos denominados *planos hkl*) y  $\theta$  es el ángulo de difracción [2]. En la Figura 3.1 se observa una representación gráfica de la Ley de Bragg.

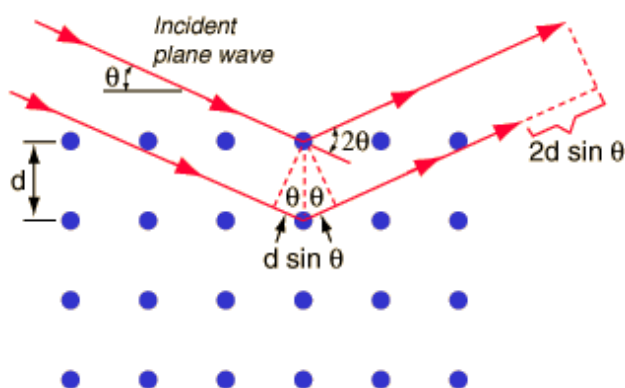


Figura 3.1 Representación geométrica de la condición de difracción

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta = n \lambda.$$

La ley de Bragg es la condición de difracción, es decir, se debe de cumplir para que los rayos se dispersen de forma elástica. En el resto de dispersiones (que no son difracción) se producen cambios de energía. En la Figura 3.1 se observa cómo una porción del haz se dispersa por la capa de átomos de la superficie y la que atraviesa es dispersada en las capas inferiores del material.

El ángulo de difracción al que aparecen las reflexiones cristalográficas es característico de las distancias interplanares de un

sólido ordenado, y por tanto su posición describe inequívocamente la identidad del sólido. Esto es porque las distancias entre los diferentes planos que conforman un sólido están definidas por los parámetros de la celda cristalina. De este modo, en un difractograma, la posición de las reflexiones está relacionada con los parámetros de la celda unidad, así como de su simetría, y la intensidad de las reflexiones refleja la densidad electrónica dentro de la celda unidad, es decir, cuantos más electrones tengan los átomos de un plano determinado, más intensa será la reflexión. Bajo las mismas condiciones, cada sustancia produce un difractograma único de modo que, en una mezcla de componentes, cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras sustancias en la mezcla.

Este análisis fue llevado a cabo por los laboratorios de la Unidad de Apoyo del ICP-CSIC. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg ( $2\theta$ ) entre 5 y 80°, paso de 0.04°, y tiempo de acumulación de 20 s. Los difractogramas fueron analizados empleando el software PANalytical X'Pert HighScore Plus comparando la posición e intensidad de las reflexiones con la base de datos de las especies cristalinas incorporada en el software, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### **3.2.2 Adsorción-desorción de N<sub>2</sub>**

Las propiedades texturales de los catalizadores se estudiaron mediante la adsorción física del N<sub>2</sub> en su superficie. Las propiedades texturales se refieren, generalmente, al área de la superficie del catalizador normalizada por la masa del mismo, el volumen de todos los poros por unidad de masa de catalizador y el diámetro de dichos poros, asumiendo una geometría cilíndrica a efectos de cálculo.

La técnica de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> está basada en el estudio de la cantidad de N<sub>2</sub> que es adsorbida por un sólido a su temperatura de ebullición (77 K) en función de la presión del gas en equilibrio con el sólido. La isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> se obtiene representando el volumen de N<sub>2</sub> absorbido por gramo de catalizador frente a la presión de equilibrio (expresada como presión relativa, P/P<sub>0</sub>, donde P<sub>0</sub> es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K) [3]. Aplicando diversos métodos a partir de las isotermas obtenidas, se obtienen las propiedades texturales de los materiales.

Mediante el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) se determina la distribución del tamaño de poro [4]. En función del tamaño, los poros se pueden clasificar en:

- a) Macroporos: diámetro > 50 nm
- b) Mesoporos: diámetro entre 2 y 50 nm
- c) Microporos: diámetro < 2 nm

La superficie específica se determina por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Este método consiste en calcular el volumen de la monocapa ( $V_m$ ) de adsorbato (nitrógeno en este caso). Conocido este valor, la superficie específica ( $S_{BET}$ ) se puede calcular según la ecuación 3.2:

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{M \cdot g} \right) * N_A * \sigma \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

donde  $V_m$  es el volumen de la monocapa,  $M$  es el volumen molar,  $g$  es el peso de la muestra de adsorbente empleado,  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23}$  átomos·mol<sup>-1</sup>) y  $\sigma$  es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa. En el caso del N<sub>2</sub>, el valor de  $\sigma$  es de 0,162 nm<sup>2</sup> según la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).

El volumen de la monocapa,  $V_m$ , se obtiene a partir del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads} * (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C-1}{V_m * C} * \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

donde  $P$  es la presión parcial del gas que adsorbe,  $P_0$  es la presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción,  $C$  es una constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato, y  $V_{ads}$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ . Teniendo en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de  $P/[V_{ads} * (P_0 - P)]$  frente a  $P/P_0$  es una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permite calcular  $C$  y  $V_m$  respectivamente.

Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  se realizaron en la Unidad de Apoyo del ICP-CSIC. Se empleó un equipo automático, el Tri-Star de Micromeritics. Los datos fueron analizados con los programas Microactive, Microsoft Excel y Origin.

### **3.2.3 Reducción a temperatura programada ( $H_2$ -TPR)**

En esta tesis doctoral, se han estudiado catalizadores basados en Ru, cuya fase activa en la Síntesis Fischer-Tropsch es, de manera general, el Ru metálico. El análisis de reducción a temperatura programada en  $H_2$  es la técnica escogida para determinar el perfil de consumo de hidrógeno (reducción) frente a la temperatura de los diferentes catalizadores basados en Ru estudiados. De este modo, se obtienen las diferentes especies reducibles en la muestra, y se estudia el efecto de los promotores en la temperatura de reducción del catalizador y las interacciones metal-soporte.

Durante la síntesis de los catalizadores se obtienen fases oxidadas de Ru y otros metales. Es posible reducir el Ru haciendo pasar un caudal de

H<sub>2</sub> por la muestra a cierta temperatura (identificada mediante el análisis H<sub>2</sub>-TPR), bajo el cual el Ru<sup>2+</sup> se reduce según la siguiente reacción:



Los experimentos H<sub>2</sub>-TPR se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900, el cual consta de un reactor de cuarzo en forma de U, un detector de conductividad térmica TCD (*Thermal Conductivity Detector*) y controladores de temperatura y caudal que permiten programar la temperatura entre 0 y 900 °C y alimentar distintos gases al reactor, respectivamente. La muestra de catalizador, 30 mg aproximadamente, con un tamaño de grano de 250-300 µm, se colocó en el reactor y se sometió a un pretratamiento para su secado, el cual consiste en pasar un caudal de He a 100 °C durante 30 min, antes de dar comienzo al proceso de reducción. Posteriormente, se enfrió la muestra manteniendo el caudal de He, hasta alcanzar 25 °C. Se hizo pasar a través de la muestra un caudal de 50 mL/min de mezcla H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10/90 vol.), y se programó la temperatura con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 900 °C. Se registró la señal del TCD, la cual corresponde sólo al H<sub>2</sub>, ya que el H<sub>2</sub>O y otros gases condensables fueron retenidos en una trampa a -70 °C (con una trampa de isopropanol enfriado con N<sub>2</sub> líquido). Al representar gráficamente la señal TCD obtenida en función de la temperatura, se obtiene el perfil de consumo de hidrógeno (reducción del catalizador) con la temperatura, cuyos máximos representan la máxima velocidad de consumo de hidrógeno de la muestra, y por tanto se toman como la temperatura de reducción de las distintas especies.

### 3.2.4 Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)

La microscopía electrónica es una técnica que permite analizar la morfología, estructura y composición química de los materiales. La microscopia electrónica de transmisión (*TEM, Transmission Electron Microscopy*) se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía (200-400 KV) sobre una muestra en condiciones de alto vacío, produciendo procesos elásticos o inelásticos al interaccionar con la muestra. Los procesos elásticos son los que suceden cuando los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía, mientras que en los procesos inelásticos los electrones ceden parte de su energía a los electrones internos de la muestra. En el microscopio TEM el ángulo de convergencia del haz de electrones es controlado por las lentes, las cuales pueden ser condensadora, proyectora u objetivo (Figura 3.2).

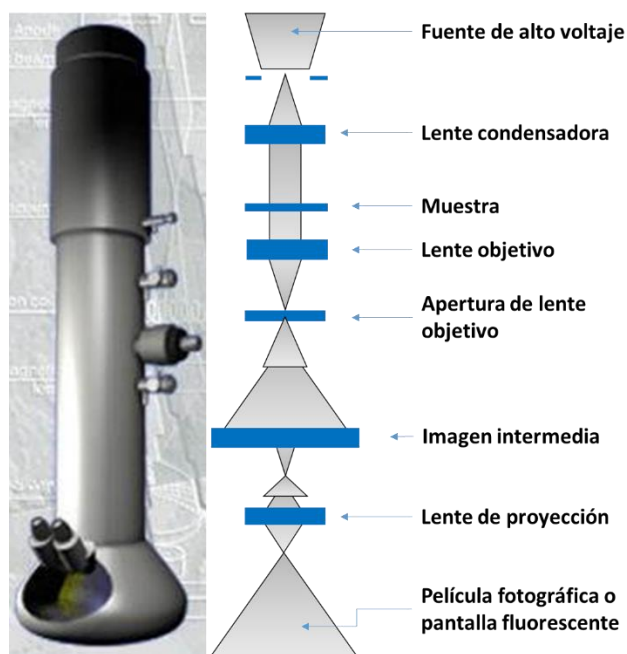


Figura 3.2 Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

La lente objetivo focaliza los electrones dispersados y forma la primera imagen intermedia, la cual es aumentada por las lentes proyectoras para hacerla visible en la pantalla fluorescente. Los electrones son recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital.

En modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), el haz de electrones incide de forma paralela a la muestra, lo que permite hacer un barrido de su superficie. Esto es posible gracias a unas bobinas deflectoras que controlan que la sonda de electrones no cambie de dirección a medida que realiza el barrido. En este caso, es el detector el que capta los electrones dispersados, en vez de las lentes proyectoras como ocurre en TEM, transformando la señal de interacción de los electrones con la muestra en imagen. En STEM se obtienen imágenes de campo claro (*BF, Bright Field*) debidas a electrones que difractan cerca del eje óptico, imágenes de campo oscuro (*DF, Dark Field*) formadas por electrones que difractan a ángulo alto y recogidas por un detector con forma de anillo (*ADF, Anular Dark Field*), y por último, imágenes de *contraste Z* o HAADF (*High-Angle Anular Dark Field*), las cuales son obtenidas a ángulos más elevados que las imágenes DF, y a diferencia de las dos primeras, están formadas sólo por la contribución de las dispersiones inelásticas. El STEM/HAADF es especialmente útil para estudiar partículas con distintos metales, ya que en este tipo de imágenes la dispersión de los electrones varía en función del número atómico, así, a mayor *Z*, el contraste será más alto.[2].

La dispersión inelástica de los electrones en TEM/STEM da lugar a una amplia gama de aplicaciones, las cuales son posibles gracias al acoplamiento de los detectores adecuados en cada caso. Entre estas aplicaciones, las técnicas espectroscópicas más habituales son la

espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX), y la espectroscopia electrónica de pérdidas de energía (EELS). La EDX es una técnica donde el barrido de una muestra con un haz de electrones permite obtener imágenes en blanco y negro de alta resolución, que posibilitan estudiar detalles de su morfología, proporcionando información acerca de la composición química de las partículas. Por su parte, la EELS se basa en la medición de la distribución de energías de un haz de electrones después de atravesar una muestra fina para analizar las propiedades físico-químicas de la misma. De esta técnica se puede obtener la energía de enlaces y estados de oxidación de la muestra, densidad de electrones de valencia/conducción, estructura de bandas entre otras.

Las muestras para el análisis TEM se prepararon dispersando el polvo fino en butanol y una gota de la dispersión resultante se depositó en una rejilla con soporte de cobre recubierto de carbono, y posteriormente secado a temperatura ambiente. Las imágenes TEM/STEM se grabaron con un detector JEOL ADF.

### **3.2.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Cuando un haz de rayos X (fotón) incide en los átomos superficiales de una muestra, el fotón interacciona con el electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, provocando la emisión del electrón del átomo. La energía de los rayos X se emplea para superar la energía que mantiene unido el electrón al núcleo del átomo, pero no toda la energía de rayos X se emplea para tal fin. Así que, por principio de conservación de la energía, el exceso de energía de rayos X es la energía cinética del electrón emitido (Ecuación 3.5).

$$BE = h \cdot \vartheta - KE \quad \text{(Ecuación 3.5)}$$



Donde  $BE$  (*Biding Energy*) es la energía de enlace,  $h \cdot \nu$  es la energía de los fotones de rayos X y  $KE$  (*Kinetic Energy*) la energía cinética de los electrones emitidos. Como la posición de los electrones en los orbitales depende del tamaño del elemento y de la cantidad de protones y neutrones que éste contiene en el núcleo, la  $BE$  será diferente para cada elemento [5]. Así, conocida la energía de los fotones de rayos X empleada, y la energía cinética de los electrones emitidos detectados en el aparato XPS, se puede conocer la energía de enlace, empleando la ecuación 3.5.

La técnica XPS es una técnica sensible a la superficie. Esto es debido a que los electrones tienen menos capacidad para atravesar los sólidos que los rayos X; así, una radiación X de 1 keV puede penetrar más de 1000 nm de un sólido, mientras que los electrones correspondientes a esta energía sólo pueden penetrar unos 10 nm. Los electrones que han sido emitidos por rayos X que penetran más allá de las primeras capas de la superficie de un sólido no son capaces de abandonar la muestra, y, por lo tanto, no alcanzan el detector.

Este análisis fue llevado a cabo por los laboratorios de la Unidad de Apoyo del ICP-CSIC. Los datos fueron analizados utilizando los programas XDTR2 y el XPSPEAK41.

### **3.2.6 Espectroscopia infrarroja (IR)**

La espectroscopia como técnica de análisis se basa en la absorción o emisión de radiación de una molécula al pasar de un nivel cuántico a otro, al someterse a un campo electromagnético. En la región infrarroja media del espectro electromagnético, es decir, entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , los estados de excitación producidos son de vibración-rotación, y son debidos a las deformaciones producidas en los enlaces de los átomos en las moléculas.

El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única, y, por lo tanto, característica de esa molécula.

En el análisis por espectroscopia IR, se representa el porcentaje de transmitancia (%T) en función del número de ondas expresado en  $\text{cm}^{-1}$  ( $1/\lambda$ , que es proporcional a la frecuencia y, por lo tanto, a la energía  $E = h\nu$ ). Las bandas obtenidas se pueden asignar a partes concretas de la molécula, que producen lo que se llama frecuencias de grupo: con independencia de a qué especie esté unido, un grupo funcional genera una banda de IR en un intervalo concreto de frecuencias; así, las frecuencias de grupo permiten establecer si un grupo funcional dado está presente o no en la muestra. Por otro lado, la intensidad de las bandas de adsorción puede emplearse para determinar la concentración de la especie a la que se acopla el grupo funcional en la muestra.

En esta tesis doctoral se ha empleado el CO como molécula sonda, el cual absorbe en la región del triple enlace ( $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente), en modalidad de reflectancia difusa, DRIFTS (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*), la cual se emplea en materiales opacos que no permiten el paso directo de la radiación. La luz incidente en una muestra puede resultar en una sola reflexión de la superficie (reflectancia especular) o ser reflejada de forma múltiple dando lugar a luz difusamente dispersa sobre un área amplia de la muestra, que se utiliza en las mediciones DRIFTS. Un sistema de espejos rechaza la radiación reflejada especularmente y recoge la mayor cantidad posible de luz reflejada difusa. Ya que los espectros obtenidos de esta manera no tienen una relación directa entre la intensidad de las bandas y la concentración, y, por lo tanto, no pueden ser comparados, se aplica una

transformación matemática a partir del espectro registrado en reflectancia en función del número de onda en  $\text{cm}^{-1}$  [6].

Los espectros DRFIT se obtuvieron con un espectrómetro Jasco FTIR-6300A provisto de un detector MCT. Los espectros se registraron acumulando 512 escaneos con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . El CO se adsorbió haciendo fluir  $20 \text{ ml min}^{-1}$  de CO/Ar (5 % en volumen) a través de la celda DRIFT. Antes de la adsorción de CO, los catalizadores se pretrataron bajo un caudal de  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2/\text{He}$  10 % vol.) a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h.

### 3.3 Medidas de actividad catalítica

En esta tesis doctoral se han empleado dos tipos de reactores para evaluar la actividad catalítica de los distintos catalizadores: un reactor de membrana de lecho fijo y un reactor de lecho fijo. Las medidas en el reactor de membrana se limitaron al catalizador 1B-Ru/ $\text{TiO}_2$ , mientras que la actividad catalítica del resto de catalizadores se evaluó sólo en reactor de lecho fijo. En la Figura 3.3 se muestra un esquema de ambos tipos de reactores.

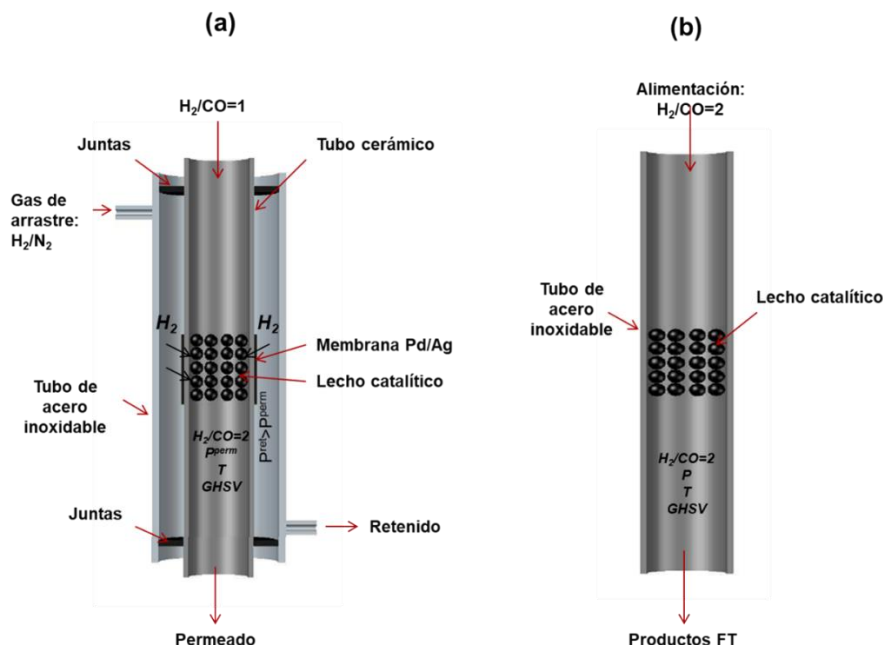


Figura 3.3 Esquema de (a) Reactor tubular de membrana de lecho fijo para la alimentación distribuida de  $H_2$  y (b) Reactor tubular de lecho fijo

### 3.3.1 Descripción del reactor y metodología experimental en el reactor tubular de lecho fijo

La medida de la actividad catalítica se lleva a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, de 300 mm de largo, 9 mm de diámetro interno y 2 mm de espesor de pared (Figura 3.4). Este reactor forma parte de un equipo automatizado (Microactivity Reference, PID Technologies), el cual permite regular la temperatura del reactor, de la caja y de las líneas calefactadas, el caudal de gases y la presión dentro del reactor.

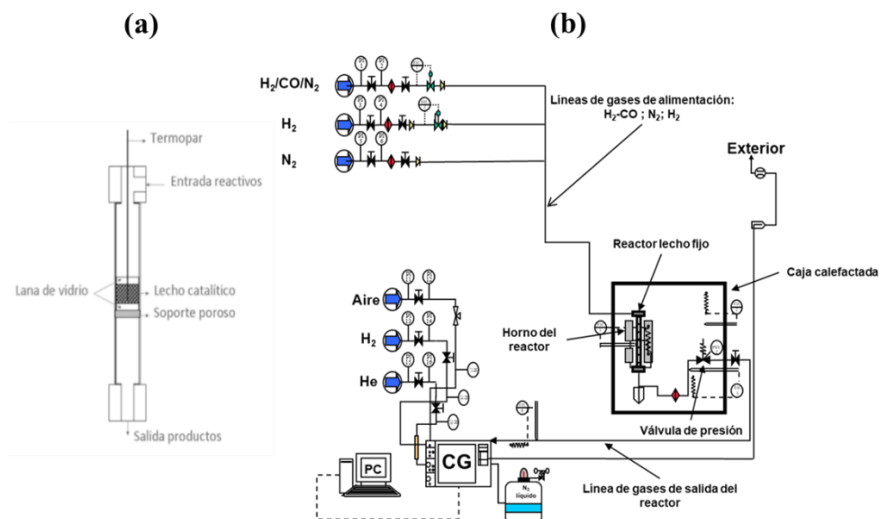


Figura 3.4. (a) Esquema del reactor de lecho fijo. (b) Esquema del equipo Microactivity que contiene al reactor de lecho fijo.

La temperatura de la reacción se mide mediante un termopar tipo K que se introduce en el lecho catalítico, tal como se observa en el diagrama de la Figura 3.4a. La zona de mezcla de gases, así como horno del reactor y la zona de alta presión post-reacción se encuentran en una caja calefactada a 170 °C para evitar condensaciones de productos, y así evitar el taponamiento de las vías. La presión, por su parte, se regula mediante una válvula situada a la salida del reactor. Finalmente, el caudal de gases se regula mediante 3 reguladores de caudal másico: uno para el gas inerte, N<sub>2</sub>, otro para el hidrógeno y un último para los gases de reacción, CO/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Todos los reguladores de caudal másico de gas del equipo han sido calibrados.

El lecho catalítico se preparó diluyendo el catalizador con un material inerte (SiC) del mismo tamaño de grano que el catalizador, para

evitar la formación de puntos calientes en el lecho, así como para disminuir la dispersión axial que surge al aumentar la longitud del lecho. La cantidad de catalizador y de material inerte utilizados en cada experimento es de 0,1 g y 2,0 g, respectivamente. Esta mezcla se introduce en el reactor sobre el soporte poroso y acotada por dos lechos de lana de vidrio. A continuación, se hace una prueba de fugas, sometiendo al reactor a una presión ligeramente superior a la presión de reacción, para comprobar que no haya fugas a presiones elevadas.

En primer lugar, el catalizador se somete a un pretratamiento de activación, con una corriente de 20 mL/min de  $H_2$  y aumentando la temperatura del reactor a 250 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min, durante 1 h. Transcurrido este tiempo, se sustituye el caudal de  $H_2$  por uno de 25 mL/min de gas inerte ( $N_2$ ) para presurizar el sistema hasta alcanzar una presión de 2.0 MPa. Finalmente, una vez se ha alcanzado este valor de presión, se cambia el caudal de  $N_2$  por el de gas de síntesis para dar comienzo a la reacción Fischer-Tropsch.

Los efluentes gaseosos de la reacción se analizan en un cromatógrafo de gases conectado en serie al reactor. El cromatógrafo dispone de dos columnas, la primera es una columna empaquetada Porapak Q de 2 m de largo y 0,32 cm de diámetro interno, conectada a un detector de conductividad térmica (TCD) que permite analizar los compuestos inorgánicos  $H_2$ ,  $N_2$ , CO y  $CO_2$  y el  $CH_4$ . La segunda es una columna capilar DB-1 de 60 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25  $\mu m$  de película, conectada a un detector de ionización de llama (FID) que permite el análisis de hidrocarburos ( $C_1$ - $C_{12}$ ) y compuestos oxigenados (1-alcoholes principalmente). Ambas columnas se alimentan simultáneamente mediante la acción de una válvula de seis vías.

### 3.3.2 Descripción del reactor y metodología experimental en el reactor tubular de membrana de lecho fijo

El sistema de reacción y el propio reactor PBR descritos en el apartado anterior se modificaron para poder albergar el reactor de membrana, PBMR (*Packed Bed Membrane Reactor*), y llevar a cabo las evaluaciones de actividad catalítica en esta configuración (Figura 3.5).

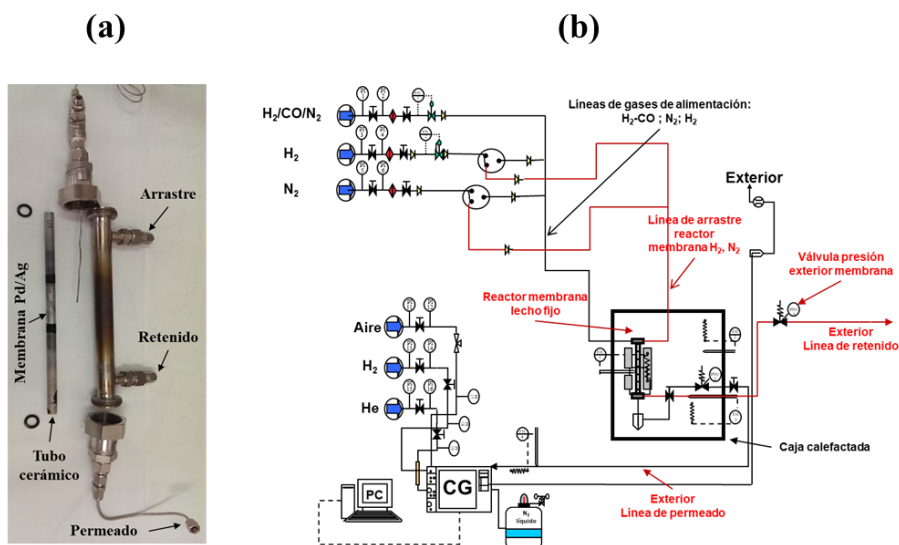


Figura 3.5 (a) Partes del reactor de membrana de lecho fijo. (b) Esquema del equipo Microactivity que contiene al reactor de membrana de lecho fijo. Las líneas rojas resaltan los cambios efectuados en el equipo PBR para albergar al reactor de membrana de lecho fijo.

En el PBMR, el reactor es un reactor tubular de acero (30cm de largo, 12 mm de diámetro interno y 16 mm de diámetro externo) dentro del cual se introduce la membrana (Figura 3.5a).

Se ha empleado una membrana de Pd/Ag, la cual se basa en la elevada interacción del  $H_2$  con los metales Pd/Ag. El mecanismo consiste en una primera etapa en la que el  $H_2$  se disocia sobre la superficie de la membrana, y posteriormente se disuelve en la matriz de los metales Pd/Ag, para, finalmente, difundirse en forma de hidrógeno monoatómico hacia el otro lado de la membrana, gracias a la diferencia de presión a ambos lados de la misma. Las membranas de Pd están diseñadas para trabajar a temperaturas por encima de los 280-300 °C mientras que la reacción de Fischer-Tropsch se suele llevar a cabo entre 215 °C y 280 °C. A estas bajas temperaturas, las membranas de Pd sufren un fenómeno llamado “fragilización”, el cual ocurre debido a la coexistencia de los híbridos  $\alpha$ - $\beta$  de  $H_2$ -Pd en la membrana, como se observa en las fotos de la Figura 3.6. Sin embargo, las membranas de Pd/Ag son ligeramente más resistentes a este fenómeno.



Figura 3.6. Fragilización de la membrana Pd/Ag al ser sometidas a temperaturas menores a 280 °C en  $H_2$ .



Como ya se ha indicado, el equipo original se ha modificado para incluir líneas adicionales (líneas rojas en el diagrama de la Figura 3.5b) de alimentación y salida de caudal de gases del lado externo de las membranas, una válvula de presión para regular manualmente a la presión externa del reactor de membrana y una válvula para seleccionar la alimentación que entra al sistema de análisis, pudiendo ser ésta la corriente de gas de salida del lado interno de la membrana (permeado) o la corriente de salida de gas del lado externo de la membrana (retenido).

Todos los sistemas electrónicos de control están centralizados en un autómatas que envía la señal eléctrica a un software (Process@) que permite un control remoto del equipo a través de un ordenador.

Los efluentes gaseosos del reactor se analizaron del mismo modo que los efluentes del reactor de lecho fijo explicado en la sección anterior.

Con el propósito de conseguir las condiciones óptimas de operación en el reactor PBMR para la síntesis Fischer-Tropsch con alimentación distribuida de  $H_2$  ( $H_2$ -PBMR), se diseñó un protocolo que consta de los siguientes pasos:

1. Cálculo de la permeabilidad de gas inerte a través de la membrana de  $H_2$ . En un primer paso, se introduce una cierta cantidad de material inerte ( $SiO_2$ ) en la membrana lo suficiente para conseguir un lecho de 6 cm de longitud, igual a la longitud de la membrana de Pd/Ag, y se introduce ésta dentro del reactor de lecho fijo. Posteriormente, se hace pasar 130 mL/min de  $N_2$  puro por el compartimento exterior del PBMR y se aumenta la temperatura del reactor hasta 280 °C. Se presuriza el lado externo de la membrana en  $N_2$  desde la

presión atmosférica hasta 3 bar en sucesivas etapas de 0,2 bar cada vez, mientras que el lado interno de la misma, que contiene el lecho de  $\text{SiO}_2$ , se mantiene a presión atmosférica. Se mide el caudal de retenido de  $\text{N}_2$  y por diferencia entre éste y el caudal de  $\text{N}_2$  alimentado, se obtiene el caudal permeado de  $\text{N}_2$ .

2. Cálculo de la permeabilidad de  $\text{H}_2$  a través de la membrana de Pd/Ag. Con el objetivo de estudiar el efecto de la naturaleza del gas alimentado en el interior de la membrana sobre la permeabilidad de  $\text{H}_2$  de la membrana de Pd/Ag, se mide el caudal de permeado de  $\text{H}_2$  alimentando bien un gas inerte ( $\text{N}_2$ ) o bien gas de reacción ( $\text{CO}/\text{N}_2 = 80/20$ ) por el compartimento interior del PBMR:

- a. Permeado de  $\text{H}_2$  con alimentación de  $\text{N}_2$  por el compartimento interior del reactor: una vez el reactor se encuentra a  $280^\circ\text{C}$ , se alimenta por el compartimento interno de la membrana un caudal de 75 mL/min de He y se mantiene a 1 bar de presión. Por el lado externo de la membrana se alimentan 103 mL/min de  $\text{H}_2$  y se incrementa la presión desde 1 hasta 3 bar en sucesivas etapas de 0,2 bar cada vez. Se mide el caudal retenido de  $\text{H}_2$  con un caudalímetro, y, por diferencia entre éste y el caudal de  $\text{H}_2$  alimentado, se obtiene el caudal permeado de  $\text{H}_2$ .
- b. Permeado de  $\text{H}_2$  con alimentación de  $\text{CO}/\text{N}_2$  por el compartimento interior del PBMR: se sigue el mismo procedimiento que en el paso 2a, pero esta vez

alimentando por el lado interno de la membrana 75 mL/min de CO/N<sub>2</sub>. De igual manera que en el caso anterior se calcula el caudal de permeado de H<sub>2</sub>.

En la Figura 3.7 se observa el efecto del gas alimentado al interior del PBMR en la permeabilidad de H<sub>2</sub> de la membrana Pd/Ag.

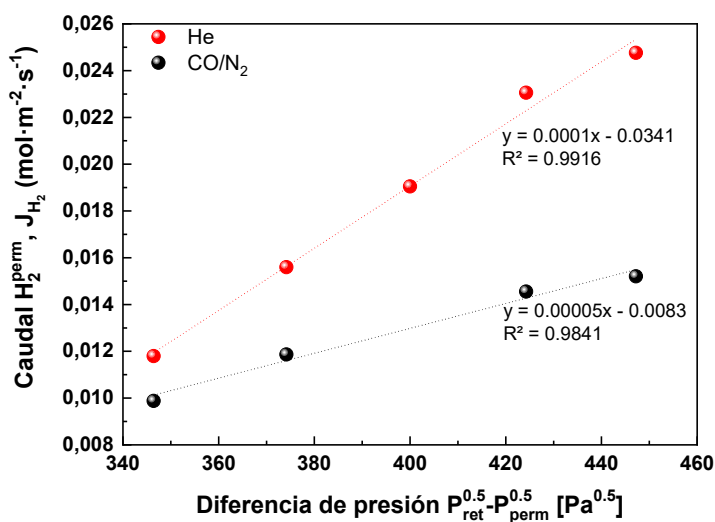


Figura 3.7 Permeabilidad de H<sub>2</sub> en membrana Pd/Ag alimentando por el interior de la membrana un gas inerte, He (esferas rojas) o una mezcla CO/N<sub>2</sub>= 80/20 (esferas negras)

Claramente se observa en la Figura 3.7 que el CO envenena parcialmente la membrana de Pd/Ag, ya que la permeabilidad de H<sub>2</sub> obtenida con la mezcla que lo contiene es menor que la observada con el gas inerte. Sin embargo, este efecto no es total, ya que se observa cierto caudal de H<sub>2</sub> permeado en todas las condiciones de diferencia de presión estudiadas.

3. Medida de la actividad catalítica en el reactor PBMR. Se introduce un lecho catalítico de 6 cm de altura compuesto por 400 mg de catalizador 1B-Ru/TiO<sub>2</sub> diluido en SiO<sub>2</sub>, haciendo coincidir la posición del lecho con la de la membrana de Pd/Ag. Se activa el catalizador a 250°C en H<sub>2</sub> durante 1 h a presión atmosférica en el interior de la membrana, con una diferencia de presión entre el compartimiento externo e interno de la membrana ( $\Delta P$ ) de 0,5 bar ( $\Delta P_i = P_{ret} - P_{perm}$ ), lo cual se consiguió pasando un caudal de 75 mL/min de N<sub>2</sub> por el exterior de la membrana. Una vez activado el catalizador, se presuriza el sistema hasta una presión en el compartimiento interno ( $P_{int}$ ) de 10 bar en N<sub>2</sub>. Luego, se hace pasar una corriente de CO/N<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO=1), en función del experimento, por el interior de la membrana, y una corriente de H<sub>2</sub> puro por el exterior de la misma. La  $\Delta P$  entre la parte exterior e interior del PBMR se calculó a partir de los datos de permeabilidad obtenidos en el paso 2b, de manera que el caudal de H<sub>2</sub> permeado permitiese mantener una relación H<sub>2</sub>/CO=2 en el compartimiento interior del PBMR, y que la velocidad espacial se mantuviese en 7500 mL<sub>H<sub>2</sub>+CO</sub>/g<sub>cat</sub>/h. La actividad catalítica del catalizador se midió a dos temperaturas: 250 °C y 280 °C.

Después de medir la actividad del catalizador con el reactor PBMR, se observó una acumulación de ceras, productos de la reacción FT, en el interior del tubo cerámico que contenía la membrana (Figura 3.8).

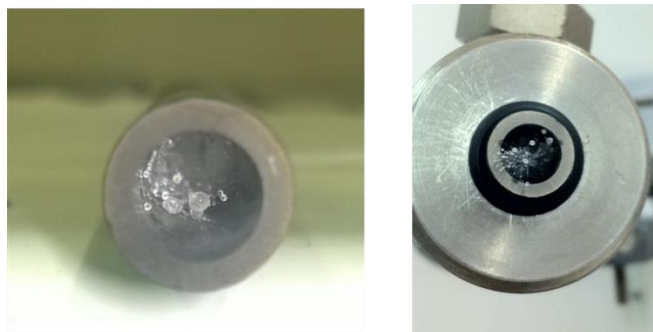


Figura 3.8 Formación de ceras en el interior del reactor PBMR

Con el fin de eliminar las ceras y regenerar la membrana para sucesivos experimentos, la misma se sometió a un proceso que consistió en un aumento de la temperatura in situ, hasta 300 °C, con un caudal de H<sub>2</sub> diluido en He (15% vol.) por el lado exterior de la membrana, mientras que por el compartimento interno del PBMR se hizo pasar He (100%). Este tratamiento se aplicó durante 12 h, tras lo cual se consiguió la regeneración total de la membrana.

### 3.3.3 Análisis de datos

Los resultados obtenidos a partir de la integración de las áreas de los picos registrados en el cromatograma se introducen en una hoja de cálculo de Excel diseñada para obtener los parámetros la conversión y la selectividad a cada uno de los productos de reacción de cada uno de los catalizadores según las siguientes expresiones:

- *Porcentaje de conversión de CO,  $X_{CO_i}$  (%):*

$$X_{CO_i} = \frac{(CO/N_2)_0 - (CO/N_2)_i}{(CO/N_2)_0} * 100 \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

$X_{CO_i}$ : porcentaje de conversión del CO medida en el análisis

i

$(CO/N_2)_0$ : es la relación de áreas CO/N<sub>2</sub> en la alimentación

$(CO/N_2)_i$ : es la relación de áreas CO/N<sub>2</sub> en el análisis i

- *Porcentaje de selectividad hacia un producto i, Si (%)*:

$$S_i = \frac{n_i M_i}{\sum_{i=1} n_i M_i} * 100 \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

$S_i$ : porcentaje de selectividad hacia un producto i

$n_i$ : número de átomos del producto i

$M_i$ : número de moles obtenidos de este mismo producto

- *Velocidad específica de producción de hidrocarburos (libre de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>),  $P_{CH_2}$  ( $mol_{CH_2} \cdot h^{-1} \cdot at \cdot g^{-1}_{Ru}$ )*:

$$P_{CH_2} = CO_{conv.rate} * Y_{CH_2} \quad (\text{Ecuación 3.8})$$

$CO_{conv.rate}$ : Velocidad de conversión de CO ( $mol_{CO} \cdot h^{-1} \cdot at \cdot g^{-1}_{Ru}$ )

$Y_{CH_2}$ : Fracción molar de hidrocarburos en los productos (libre de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>)

- *Velocidad específica de conversión de CO,  $CO_{conv.rate}$  ( $mol_{CO} \cdot h^{-1} \cdot at \cdot g^{-1}_{Ru}$ )*:

$$CO_{conv.rate} = \frac{\mu_{CO} * X_{CO}}{m_{Ru}} \quad (\text{Ecuación 3.9})$$

$\mu_{CO}$ : Caudal molar de CO en la entrada ( $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ )

$X_{CO}$ : Conversión de CO en un instante

$m_{cat}$ : Masa de Ru en el catalizador (g)

- *Balance de carbono, %C<sub>i</sub> (%)*:

$$\%C_i = \frac{\sum_{i=1} n_i M_i + n_{CO_i}}{n_{CO_a}} \quad (\text{Ecuación 3.10})$$

$n_{CO_i}$ : moles de CO que no han reaccionado (mol)

$n_{CO_a}$ : moles de CO alimentados al reactor (mol)

$$n_{CO_i} = \left( \frac{(A_{CO})_i}{fr_{CO}} \right) \quad (\text{Ecuación 3.11})$$

$(A_{CO})_i$ : área del pico cromatográfico de CO reactante en el detector TCD en un ensayo i

$fr_{CO}$ : factor de respuesta del CO reactante en el detector TCD

### 3.3.4 Criterios de diseño de reactores

Los reactores empleados en esta tesis doctoral son reactores de lecho fijo, convencionales o de membrana. Para evitar una desviación del flujo pistón ideal, se debe cumplir el criterio de la ecuación 3.12 y, de esta manera, despreciar el efecto de la dispersión axial [7].

$$\frac{L_{LC}}{d_g} > 50 \quad (\text{Ecuación 3.12})$$

$L_{LC}$ : Longitud del lecho catalítico (30 mm)

$d_g$ : diámetro de grano (0,25 a 0,30 mm)

En este caso, se cumple el criterio de la ecuación 3.12.

Asimismo, con la misma finalidad que el criterio anterior, se debe cumplir lo establecido en la ecuación 3.13 [7].

$$\frac{d_r}{d_g} > 10 \quad (\text{Ecuación 3.13})$$

$d_r$ : diámetro del reactor (9 mm)

Dado que el tamaño de grano varía entre 0,25 y 0,30 mm, se cumple el criterio de la ecuación 3.13.

Finalmente, para evitar la formación de puntos calientes en el lecho catalítico, debido a la alta exotermicidad de la reacción FT, el catalizador es diluido con un material inerte (SiC) con un tamaño de grano igual que el del catalizador en una proporción volumétrica 3:1 (SiC:Catalizador).



## Referencias

- [1] R. Jenkins, R. Zinder, *Introduction to X-Ray Powder Difrattometry*, John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [2] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2011.
- [3] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [4] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [5] J.M. Hollander, W.L. Jolly, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 193–200.
- [6] P. Larkin, in: P.B.T.-I. and R.S. Larkin (Ed.), Elsevier, Oxford, 2011, pp. 27–54.
- [7] J. Pérez-Ramírez, R.J. Berger, G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Today* 60 (2000) 93–109.

# Capítulo 4

---

*Publicaciones*

## **PUBLICACIONES**

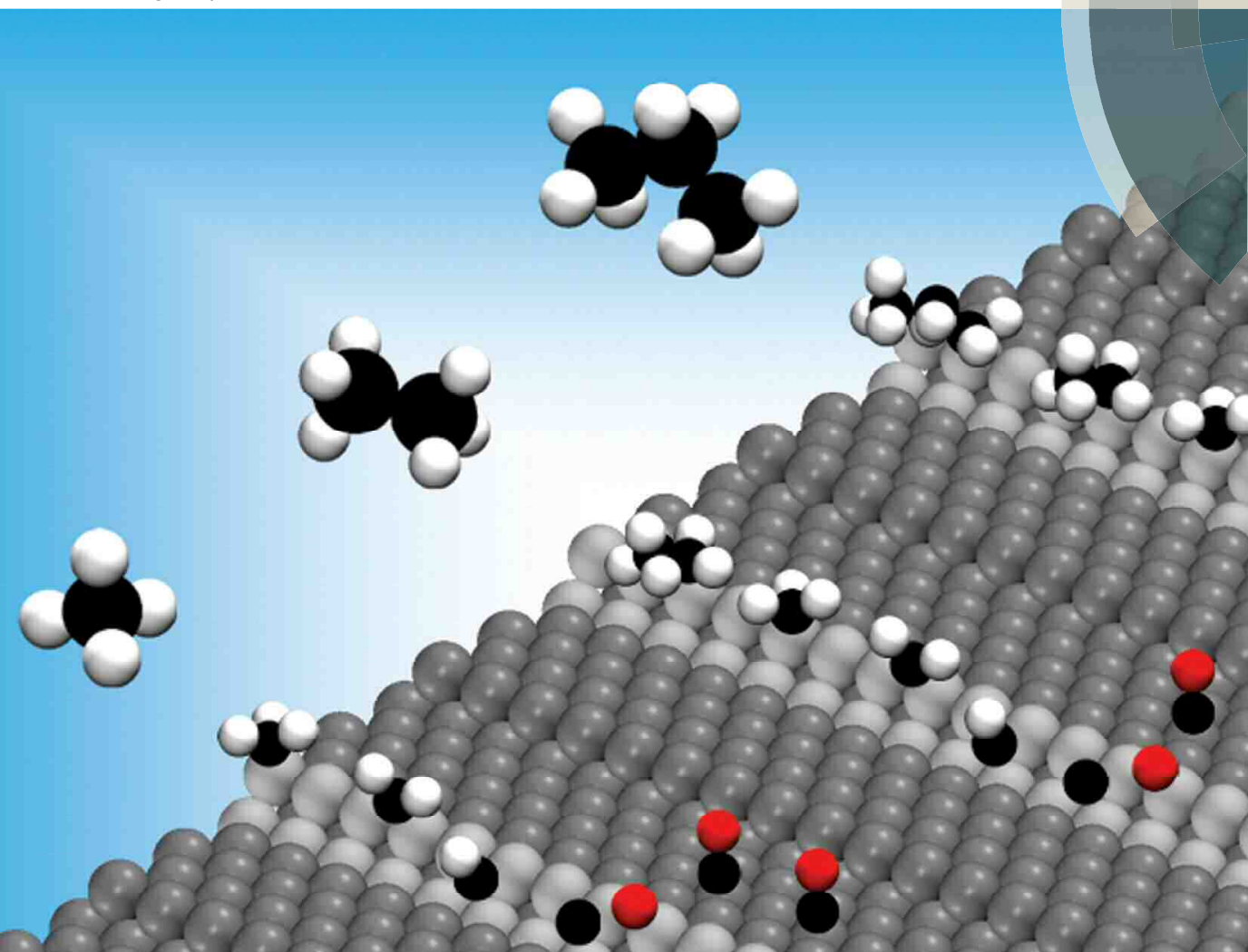
Identifying the time-dependent predominance regimes of step and terrace sites for the Fischer-Tropsch synthesis on ruthenium based catalysts	149
Ru-M (M = Fe or Co) Catalysts with high Ru surface concentration for Fischer-Tropsch synthesis	167
Catalytic membrane reactor for the production of biofuels	207
Advances in membranes and membrane reactors for the Fischer-Tropsch synthesis process for biofuel production	219

**Identifying the time-  
dependent predominance  
regimes of step and terrace  
sites for the Fischer-Tropsch  
synthesis on ruthenium  
based catalysts**

*D. Liuzzi, F.J. Pérez-Alonso, F.J. García-García, F. Calle-Vallejo, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 6495–6503. <https://doi.org/10.1039/c6cy00476h>.*

# Catalysis Science & Technology

[www.rsc.org/catalysis](http://www.rsc.org/catalysis)



ISSN 2044-4753



**PAPER**

Sergio Rojas *et al.*

Identifying the time-dependent predominance regimes of step and terrace sites for the Fischer–Tropsch synthesis on ruthenium based catalysts

**175** YEARS



Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 6495

## Identifying the time-dependent predominance regimes of step and terrace sites for the Fischer–Tropsch synthesis on ruthenium based catalysts†

Dalia Liuzzi,<sup>a</sup> Francisco J. Pérez-Alonso,<sup>a</sup> F. Javier García-García,<sup>b</sup> Federico Calle-Vallejo,<sup>c</sup> José Luis G. Fierro<sup>a</sup> and Sergio Rojas<sup>\*a</sup>

The Fischer–Tropsch synthesis (FTS) is an appealing process to generate liquid fuels from syngas. The elusive nature of FTS active sites is clarified here through a comprehensive theoretical-experimental study of CO dissociation on supported Ru catalysts. Our theoretical calculations show that boron (B) adsorption is stronger than that of CO on step-edge sites. In view of this, we deposited 2D-like Ru islands on the rutile phase of TiO<sub>2</sub>, and blocked step-edge sites by addition of B. Our results show that the initial reaction rate for the FTS of boron-dosed Ru/TiO<sub>2</sub> is lower than that of clean Ru/TiO<sub>2</sub> but the steady-state rates are identical. This indicates that CO dissociation can take place on Ru catalysts on steps and on terraces, but the contribution of each type of site to the overall CO dissociation rate varies during the reaction course: both types of reaction sites are simultaneously active on fresh catalysts under realistic FTS conditions, while only terraces sites are active under steady-state operation conditions.

Received 2nd March 2016,  
Accepted 2nd May 2016

DOI: 10.1039/c6cy00476h

www.rsc.org/catalysis

## Introduction

The Fischer–Tropsch synthesis (FTS) is used at the industrial scale to produce liquid fuels (jet fuel and diesel) and chemicals (olefins and waxes) from syngas (a mixture of H<sub>2</sub> and CO) which can be obtained from sources such as coal, natural gas, biomass and/or shale gas. The renewed scientific interest in the FTS is accounted for by several factors, including the recent crude oil crisis, the discovery of abundant sources of natural gas<sup>1</sup> and the possibility of obtaining second-generation biofuels *via* lignocellulosic biomass gasification.<sup>2</sup> At the industrial scale, only Fe- or Co-based catalysts are used for the FTS. However, there is a growing interest in Ru-based catalysts for the hydrogenation of CO and/or CO<sub>2</sub>.<sup>3–13</sup> When tested under similar reaction conditions, Ru-based catalysts exhibit higher CO conversion rates and higher  $\alpha$  values, *i.e.*, a higher fraction of high molecular weight hydrocarbons, than Fe- or Co-based catalysts.<sup>2,14,15</sup> Furthermore, Ru-based catalysts can also operate in the presence of high partial pressures of water (the main co-product of the FTS re-

action) and other oxygenate-containing atmospheres without deactivation,<sup>16,17</sup> making it possible to operate under mild reaction conditions in aqueous-phase slurry reactors.<sup>18,19</sup> During the FTS, C–C bonds are formed from adsorbed carbon moieties resulting from the dissociation of CO, which is a structure-sensitive reaction. The structural sensitivity results in turnover frequencies for CO dissociation (TOF<sub>CO</sub>) that strongly depend on the size of Ru particles, reaching a maximum for clusters of ~9 nm particles.<sup>5,20</sup> This feature is ascribed to the presence of specific active sites, known as B5 sites, which are able to catalyse the direct dissociation of CO into \*C and \*O without the involvement of co-adsorbed atoms.<sup>3,21,22</sup> B5 sites are ensembles of five surface atoms only stable at the step edges of large Ru or Co particles<sup>5,23</sup> and arranged into square or triangular/rectangular geometries. Theoretical studies suggest that while the square geometry is extremely active for the direct dissociation of CO,<sup>21</sup> the triangular geometry is inactive.<sup>24</sup> Experimental results confirming the role of step-edge sites for the FTS are available in the literature. For instance, when TiO<sub>2</sub> P25 (TiO<sub>2</sub> containing both anatase and rutile phases) is used as a support, Ru particles grow exclusively over the rutile phase, forming 2D islands with a large fraction of surface step-edge ensembles.<sup>25</sup> As a result, both the TOF<sub>CO</sub> and FTS activity of TiO<sub>2</sub>-supported Ru particles (denoted Ru/TiO<sub>2</sub>) are higher than those of Ru nanoparticles deposited on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or the anatase phase of TiO<sub>2</sub>.<sup>25–27</sup> However, the high CO dissociation rates of Ru/TiO<sub>2</sub> or Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with Ru particle sizes of ~9 nm are only observed at the early stages of the

<sup>a</sup> Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, AE-CSIC C/Marie Curie, 2. L10. 28049, Madrid, Spain. E-mail: srojas@icp.csic.es

<sup>b</sup> Centro Nacional de Microscopía, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain

<sup>c</sup> Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, PO Box 9502, 2300 RA Leiden, The Netherlands

† Electronic supplementary information (ESI) available: XRD for the catalysts, TPR for the catalysts, hydrocarbon selectivity during FTS. See DOI: 10.1039/c6cy00476h

FTS and the CO dissociation rate declines with time-on-stream.<sup>26,27</sup> This observation is in conflict with theoretical studies claiming that once CO is dissociated on the B5 sites, C–C coupling reactions take place at different sites, thus preventing catalyst deactivation.<sup>21</sup> Recent theoretical studies conclude that the presence of co-adsorbed \*C atoms might affect CO dissociation on corrugated Co surfaces.<sup>28</sup>

In striking contrast, theoretical studies have shown that under realistic FTS conditions, namely at high \*CO coverages, the most favourable route for CO dissociation on metallic particles is through the so-called H-assisted mechanism whereby CO dissociates *via* \*HCO intermediate species.<sup>24,29</sup> In addition, theoretical studies also suggest that the direct CO dissociation barrier on corrugated Co surfaces is higher than that for the hydrogen-assisted barrier.<sup>30</sup> It should be mentioned that this observation is in striking contrast with theoretical studies for CO dissociation on Ru particles.<sup>3</sup> Finally, experimental studies for CO dissociation conducted under realistic FTS steady-state conditions with Ru particles indicate that CO activation occurs at the terraces of metallic particles *via* reaction with chemisorbed hydrogen before C–O bond cleavage.<sup>31</sup>

In summary, whether CO dissociation takes place preferentially on step sites *via* the so-called direct pathway or on terrace sites *via* the so-called H-assisted mechanism on Ru particles remains an open question and the rational design of enhanced FTS catalysts certainly requires further insight on this important aspect.

In this article we provide experimental and theoretical evidences to argue that CO dissociation can take place at two types of sites but the relative contribution of each of those to the overall CO dissociation rate varies with time on stream. At the early stages of the reaction, when the catalysts are fresh, Ru atoms on both steps and terraces contribute to CO dissociation. However, Ru atoms at steps are blocked under a steady-state operation and CO dissociates only on the terraces.

In order to support our claims, we have devised a strategy to selectively suppress the direct CO dissociation pathway without affecting the H-dissociation one by selectively blocking step-edge sites on Ru particles with adsorbed boron atoms (\*B). This knockout strategy relies on the selective inhibition of one type of active site *via* selective adsorption of foreign inactive atoms.<sup>32</sup> B is a suitable candidate for blocking FTS active sites, as previous studies have shown that it binds strongly to the edges of Co particles.<sup>33</sup>

## Results and discussion

### Catalyst morphology and location of B atoms

The X-ray diffractograms of the reduced *x*B-Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts (where the prefix *x* indicates the B/Ru atomic ratio) are shown in Fig. S1 of the ESI†. The diffractograms show the characteristic reflections for the rutile and anatase phases of the TiO<sub>2</sub> support. However, no diffraction lines ascribed to

Ru phases or to B-containing phases were detected. This feature indicates the presence of small Ru crystallites.

The hydrogen consumption profiles of the *x*B-Ru/TiO<sub>2</sub> are shown in Fig. S2 of the ESI†. The TPR profiles for Ru/TiO<sub>2</sub> and 0.25B-Ru/TiO<sub>2</sub> are very similar, exhibiting a main hydrogen consumption peak at *ca.* 400 K with a shoulder at 450 K. However, the addition of higher amounts of B to Ru/TiO<sub>2</sub> results in a shifting of the H<sub>2</sub> consumption profiles to higher temperatures, exhibiting peak maxima at 453 K. This observation suggests the development of an interaction between Ru and B atoms. It should also be pointed out that all catalysts are completely reduced at 523 K.

Fig. 1a and b show selected HAADF (high angle annular dark field) STEM images for 2B-Ru/TiO<sub>2</sub> before and after the reducing treatment in hydrogen, respectively. The brighter (arrowed) zones in Fig. 1a and b pinpoint the regions containing elements with higher averaged *Z* values, namely Ru atoms. Ru particles are located on the periphery of the TiO<sub>2</sub> crystallites forming 2D-like RuO<sub>2</sub> particles. In line with previous reports, this behaviour is due to the epitaxial growth of RuO<sub>2</sub> over the rutile phase of TiO<sub>2</sub>.<sup>25</sup> Fig. 1c shows a representative HR-TEM image of 2B-Ru/TiO<sub>2</sub> confirming that RuO<sub>2</sub>

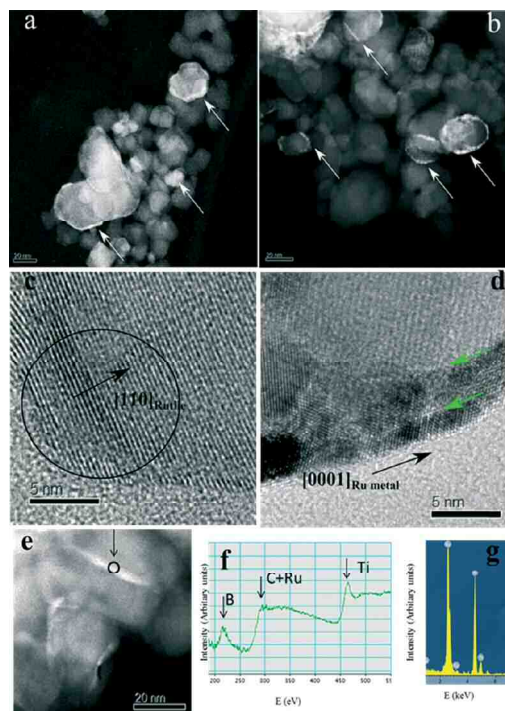


Fig. 1 a) HAADF STEM images of a) as prepared B-Ru/TiO<sub>2</sub> and b) H<sub>2</sub>-treated 2B-Ru/TiO<sub>2</sub>. c) and d) HR-TEM images of as prepared and H<sub>2</sub>-treated 2B-Ru/TiO<sub>2</sub>, respectively. The encircled area in c) shows the [110] direction of the rutile structure of RuO<sub>2</sub> or TiO<sub>2</sub>. d) [0001] direction of metallic Ru hcp domains. Green arrows indicate the presence of grain boundaries. The composition of a representative Ru-rich zone of 2B-Ru/TiO<sub>2</sub> measured from the spot marked in e) was analysed by EELS point spectra (f) and EDS (g).

particles showing a rutile-like structure (note that the [110] direction of the  $\text{RuO}_2$  rutile phase is arrowed in Fig. 1c) are located on the periphery of the  $\text{TiO}_2$  support. This morphology is similar for all of the  $\text{xRu-TiO}_2$  catalysts regardless of the B content.

Remarkably, the morphology of the Ru particles is not affected by the reduction treatment ( $\text{H}_2$  at 523 K). Fig. 1d depicts a representative HR-TEM image for the  $\text{H}_2$ -treated 2B-Ru/ $\text{TiO}_2$  catalyst showing that Ru particles remain deposited on the periphery of the  $\text{TiO}_2$  support exhibiting a 2D-like morphology. However, in contrast to the non-reduced B-Ru/ $\text{TiO}_2$  catalysts (Fig. 1c), grain boundaries are observed in Fig. 1d, suggesting a phase transformation of the Ru particles during the thermal treatment in  $\text{H}_2$ . This transformation is further confirmed from the observation of the lattice fringe spacing of 0.213 nm which corresponds to the (0001) planes of the hexagonal closed packing (hcp) of metallic Ru.

Fig. 2 shows the X-ray photoelectron spectra (XPS) for the  $\text{xRu-TiO}_2$  samples subjected to *in situ* treatment in  $\text{H}_2$  at 523 K. The spectra shown in Fig. 2a are for the Ru 3d and C 1s core-levels. The most intense Ru 3d<sub>5/2</sub> core-level peak at ca. 279.5 eV is assigned to metallic Ru whereas the less intense peak at ~282.0 eV is ascribed to Ru oxides.<sup>34–36</sup>

The surface atomic Ru/Ti and B/Ru ratios (Table S1†) show, at least, a 2-fold B enrichment (with respect to the nominal B/Ru atomic values) at the surface of all samples, indicating that B atoms are well dispersed on the surface of the catalysts. Fig. 2b shows the B 1s core-level region of the  $\text{H}_2$ -treated samples. A single peak at binding energies (BEs) between 191 and 192 eV is observed. A further, low-intensity peak at ca. 188.6 eV is also observed in the spectrum of 2B-Ru/ $\text{TiO}_2$ .

These BEs are too high to be assigned to the formation of metal borides,<sup>37,38</sup> and too low to correspond to  $\text{B}_2\text{O}_3$ .<sup>39</sup> BEs around 191 eV have been reported for boron oxides associated with  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>40</sup> or B monolayers deposited on Rh upon admission of oxygen.<sup>41</sup> It is also known that the BEs of

metal borides shift to values around 191–192 eV upon oxidation.<sup>37</sup> The BEs of the B 1s core-level values of the  $\text{xRu-TiO}_2$  samples reported here suggest the formation of partially oxidized Ru borides.

Since it is not possible to pinpoint the exact location of the B atoms from the XPS results, EELS and EDS spectra were recorded. Fig. 1f and g show EELS and the EDS point analyses collected in a Ru-enriched region of 2B-Ru/ $\text{TiO}_2$  (Fig. 1e). The spectra confirm that B atoms are actually located on the Ru particles. Although the presence of B on the support may not be excluded, the experimental evidence confirms the successful incorporation of B onto the Ru particles.

A more precise assessment of the location of B atoms can be provided by infrared spectroscopy using CO as the probe molecule. In order to get an accurate identification of the nature of the Ru adsorption sites, in Fig. 3a we present the carbonyl region of the IR spectra of samples  $\text{xRu-TiO}_2$ . Furthermore, we calculated with DFT the C–O stretching frequencies ( $\nu_{\text{CO}}$ ) of \*CO on two representative Ru surfaces, namely flat Ru(0001) and a stepped Ru(109) with finite (0001) terraces (Fig. 3b–d). In all cases, high \*CO coverages have been considered for the calculation of the C–O stretching frequencies. Fig. 3e shows a comparison between experimental and DFT data for CO in the gas phase, provided to show the typical size of the discrepancies between experimental and calculated frequencies.

The spectra for the CO saturated catalysts in Fig. 3a exhibit three  $\nu_{\text{CO}}$  bands at 2140, 2041 and 1966  $\text{cm}^{-1}$ . A further broad band at ca. 1770  $\text{cm}^{-1}$  appears in the spectra for Ru/ $\text{TiO}_2$  but is absent in the spectra for the B-doped catalysts.

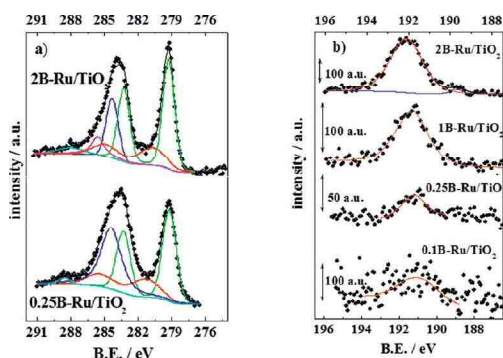


Fig. 2 a) Ru 3d (green and red doublets) are the Ru 3d peaks of reduced and oxidized Ru species, respectively) and C 1s core-level (blue, magenta and cyan peaks) regions of the  $\text{H}_2$ -treated 2B-Ru/ $\text{TiO}_2$  and 0.25B-Ru/ $\text{TiO}_2$ . b) B 1s core-level region for  $\text{xRu-TiO}_2$ .

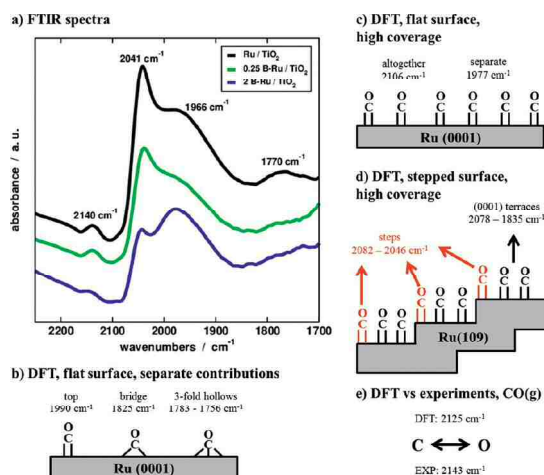


Fig. 3 Infrared spectra in the carbonyl region for  $\text{xRu-TiO}_2$  catalysts. a) Experimental spectra for no B (black), 0.25 ML B (green) and 2 ML B (blue). b)  $\nu_{\text{CO}}$  for isolated \*CO on Ru(0001) on top, bridge and hollow sites. c)  $\nu_{\text{CO}}$  on Ru(0001) at a coverage of 1 ML \*CO. d)  $\nu_{\text{CO}}$  on Ru(109) with 1 ML \*CO. e) Comparison between experimental and theoretical  $\nu_{\text{CO}}$ . Frequencies are reported for the cases in which all C–O bonds elongate or contract simultaneously (altogether), or some contract and some elongate (separate).



This low-frequency band is characteristic of  $^*\text{CO}$  on 3-fold hollow sites, as shown in Fig. 3b. The position of the high-frequency bands is the same for all catalysts regardless of the B-content. Similar bands have been observed in the spectra for  $^*\text{CO}$  on Ru supported on carriers such as  $\text{SiO}_2$ ,<sup>24</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,<sup>26</sup>  $\text{TiO}_2$ ,<sup>42</sup> or  $\text{ZrO}_2$ ,<sup>43</sup> and are ascribed to CO adsorbed on Ru atoms with different coordination numbers.

Several interpretations concerning the precise nature of the Ru species responsible for the high-frequency band at  $\sim 2140\text{ cm}^{-1}$  are found in the literature. In principle, this band can be ascribed to linearly adsorbed CO over partially oxidized Ru sites ( $\text{Ru}^{\delta+}\text{-CO}$ ).<sup>44–47</sup> Other authors, however, reported that these high-frequency bands feature either the presence of germinal dicarbonyl  $\text{Ru}^+(\text{CO})_2$  or  $\text{Ru}^{\delta+}(\text{CO})_3$  species on low-coordination Ru surface atoms,<sup>48</sup> or  $^*\text{CO}$  at defects such as corners and step edges of Ru nanoparticles.<sup>24,49</sup> Based on previous assignments,<sup>50</sup> we ascribe the high-frequency band at  $2140\text{ cm}^{-1}$  to polycarbonyl species (probably tri-carbonyl species) adsorbed on partially oxidized  $\text{Ru}^{\delta+}$  atoms. Note that the presence of a small fraction of partially oxidized Ru atoms on  $x\text{Ru}/\text{TiO}_2$  has been identified by XPS. According to our DFT calculations, this low-intensity, high-frequency band can also be ascribed to the simultaneous vibration of a large number of CO molecules adsorbed on sufficiently long and wide (0001) terraces. The most important feature of that band is that its intensity remains roughly constant upon the addition of a low dosage of B ( $0.25\text{B-Ru}/\text{TiO}_2$ ) suggesting that at low dosages (below the B/Ru monolayer) the B atoms do not block the Ru sites responsible for this high frequency band.

IR studies of  $^*\text{CO}$  on  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  indicate that the bands between  $2000$  and  $2060\text{ cm}^{-1}$  correspond to linearly adsorbed CO on high-coordination metallic Ru sites. The actual position of these bands varies with  $^*\text{CO}$  coverage, shifting to lower wavenumbers as the coverage decreases.<sup>44,51</sup> Moreover, previous IR studies of  $^*\text{CO}$  on  $\text{Ru}(10\bar{9})$  or (0001) coincide in that at high coverages CO adsorbs linearly atop Ru atoms either on step or terrace sites exhibiting a  $\nu_{\text{CO}}$  band at around  $2060\text{ cm}^{-1}$ .<sup>50,51</sup> In line with these observations, our DFT calculations indicate that the stretching frequency for  $^*\text{CO}$  on steps ranges between  $2082$  and  $2046\text{ cm}^{-1}$ , while it is in the range between  $2078$  and  $1835\text{ cm}^{-1}$  for the finite (0001) terraces. This suggests that the experimental band centred at  $2041\text{ cm}^{-1}$  comprises contributions from  $^*\text{CO}$  adsorbed at step and terrace sites. This observation is consistent with previous experimental IR studies of CO adsorbed on  $\text{Ru}(10\bar{9})$  which concluded that the difference in the bonding and electronic character of  $^*\text{CO}$  on step and terrace sites is too small to result in different IR spectral features.<sup>22</sup>

The decreasing intensity of the  $\nu_{\text{CO}}$  band on B-doped catalysts in Fig. 3a indicates that one of those sites is effectively blocked upon B doping, thus preventing CO adsorption, while the other type of Ru site remains free for CO adsorption. Thus, in Fig. 3a the intensity of the band at  $2041\text{ cm}^{-1}$  decreases with increasing B content in the catalyst but does not disappear at large B dosages (see the spectrum for  $2\text{B-Ru}/$

$\text{TiO}_2$ ) because step sites are blocked by B, whereas terrace sites are still covered with  $^*\text{CO}$ .

It is worth mentioning that the position of the band at  $2041\text{ cm}^{-1}$  is not affected by the amount of B added to  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ . Since  $\nu_{\text{CO}}$  varies with  $^*\text{CO}$  coverage, this suggests that B adsorption does not significantly affect the overall  $^*\text{CO}$  coverage. Therefore, B addition to  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  blocks CO adsorption on one type of site (steps) which seem to be less abundant than the other type of site, where most of the  $^*\text{CO}$  is located (terraces).

The intensity of the CO band at  $1966\text{ cm}^{-1}$  is similar for all catalysts regardless of their B content. The width of this band indicates that it consists of numerous overlapping bands. Similar bands have been reported for CO adsorbed on noble-metal catalysts deposited on reducible inorganic supports,<sup>42</sup> ascribed to  $^*\text{CO}$  species adsorbed on Ru sites located in the interface with the  $\text{TiO}_2$  support. Our DFT study indicates that this broad band ( $2078\text{--}1835\text{ cm}^{-1}$ ) contains contributions from CO adsorbed on (0001) terraces. Unlike the band at  $2041\text{ cm}^{-1}$ , the intensity of the  $\nu_{\text{CO}}$  band at  $1966\text{ cm}^{-1}$  is similar for all catalysts regardless of their B content, suggesting that either B is not adsorbed on the Ru terrace sites or that CO binds more strongly than B on such sites.

In summary, the IR spectra of  $^*\text{CO}$  show that different types of Ru active sites coexist on the particles under study and the overlap of their  $\nu_{\text{CO}}$  signals makes it difficult to distinguish which type of sites deactivate upon B adsorption. DFT calculations, however, help deconvoluting the problem so that the band assignment is clearer and steps are identified as the sites blocked upon B adsorption. In the following section we will show that adsorption-energy studies using DFT also support this initial conclusion.

#### DFT calculations of B, C and CO adsorption on Ru

To further assess the atomic-scale location of adsorbed B atoms on Ru and rationalize their role on CO dissociation, we have performed DFT calculations on the isolated

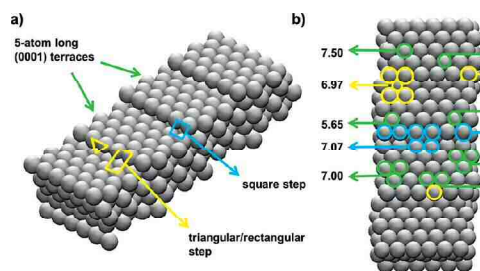


Fig. 4 a) Perspective and b) top views of  $\text{Ru}(10\bar{9})$ . (0001) terraces (green arrows) are separated by square (blue) and triangular/rectangular steps (yellow). The generalized coordination numbers ( $\text{CN}$ ) calculated using eqn (1) (see Experimental section) are given for various top and 3-fold, 4-fold and 5-fold hollow sites.

adsorption of \*B, \*C and \*CO on stepped Ru surfaces and on the co-adsorption of \*B and \*C, and \*B and \*CO pairs. Fig. 4a and b show the slab used, namely Ru(109). The surface unit cell contains two 5-atom long (0001) facets, separated by square and triangular/rectangular steps.

The adsorption energies for the isolated adsorption of \*C, \*B and \*CO for the sites in Fig. 4a and b appear in Fig. 5. For late transition metals and small adsorbates, it is generally observed that adsorption energies on late transition metals become stronger as the generalized or conventional coordination numbers of the surface sites decrease.<sup>52–56</sup> Early transition metal surfaces do not follow such behaviour. Schnur and Groß have shown that early transition metals exhibit opposite or no correlation between adsorption energies and coordination numbers because of their (nearly) half-filled d-bands.<sup>57</sup> In particular, the adsorption energies of \*C, \*B and \*CO on Ru seem to be rather insensitive to the coordination of the active sites and approximately constant adsorption energies are observed, although some noteworthy exceptions exist for each adsorbate.

For \*C, only square sites have significantly stronger adsorption energies that are ~0.37 eV more negative than the average of the other sites. Triangular and square steps bind

\*B stronger than terraces, and square steps display adsorption energies that are ~1 eV more stable than the average. \*CO, however, has no specific preference for any site.

The results in Fig. 5 indicate that although \*CO binds indistinctively to any surface site, \*B and \*C have a marked preference for square steps. Thus, if boron is dosed before the FTS, it is expected that, first, square step sites will be covered with \*B, followed by triangular steps and finally by terraces. The question is then to determine if \*B adsorbs strongly enough at such step sites so as to block the adsorption of CO and prevent its direct dissociation. Direct comparison of \*B and \*C adsorption energies is not possible in this specific context because in Fig. 5 we have calculated electronic (DFT) adsorption energies, not free energies, so that zero-point energy and entropic contributions were not included.

Therefore, trends for a given adsorbate on different surface sites are well captured, but direct comparison of the exact values against those of another adsorbate is not possible here. Alternatively, coadsorbing \*B and \*CO, and \*B and \*C in different configurations on Ru(109), as shown in Table 1, enables a more straightforward comparison of adsorption strengths.

Table 1 shows that the most stable configurations are those in which \*B covers square steps while the terraces are covered by either \*CO or \*C. \*B can also cover triangular steps, but that configuration is 0.20 eV and 0.37 eV less stable when coadsorbed with \*C and \*CO, respectively. Moreover, the displacement of \*B by \*CO from square steps towards the terraces takes 0.77 eV. Similarly, the displacement of \*B by \*C requires 0.61 eV. Hence, the most thermodynamically favourable situation upon boron dosing is that this species blocks first square sites and continues with the triangular ones.

Note that Tison *et al.* have calculated the adsorption and dissociation of \*CO on Ru(109). They found that square sites display the lowest barriers for the direct dissociation of \*CO on Ru(109)<sup>58</sup> and that the terraces possess a kinetic barrier that is ~1 eV larger than that of square steps. Thus, terraces may only dissociate \*CO through a hydrogen-assisted mechanism, which is typically less energetically prohibitive.

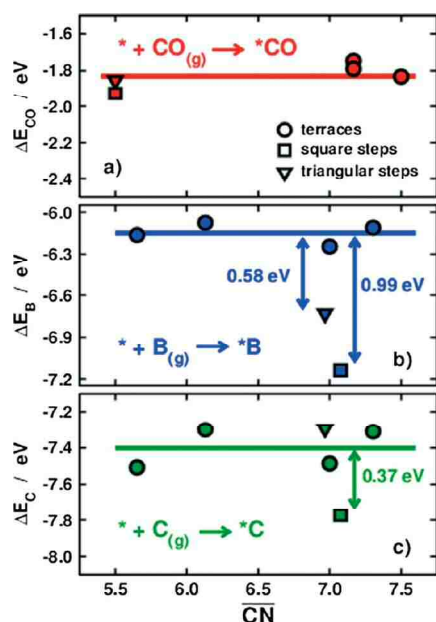


Fig. 5 Adsorption energies of a) \*CO (red), b) \*B (blue), and c) \*C (green), on various Ru(109) sites plotted vs. the generalized coordination number of the adsorption sites calculated with eqn (1) and shown in Fig. 4. Data for terrace sites (●), square steps (■) and triangular steps are included (▼). The reactions used to calculate the adsorption energies are provided as insets. \*CO does not exhibit any strong surface sensitivity, \*C prefers only square steps by 0.37 eV, and \*B prefers both types of steps, especially the square ones by 0.99 eV. The coadsorption energies, which determine the actual competition for active sites, are given in Table 1.

Table 1 Coadsorption energies of \*B and \*CO (top), and \*B and \*C (bottom) on Ru(109) with respect to the most stable configuration (\*).  $\overline{\text{CN}}$  for both sites are provided. SS and TS: square and triangular steps. T: terraces

Species and sites	$\overline{\text{CN}}$ @B site	$\overline{\text{CN}}$ @CO/C site	$E - E^*$ (eV)
B@SS + CO@T(*)	7.07	7.50	0.00
B@T + CO@SS	7.00	5.50	0.77
B@TS + CO@T	6.97	7.50	0.37
B@T + CO@TS	7.00	5.50	0.85
B@SS + C@T(*)	7.07	7.00	0.00
B@T + C@SS	7.00	7.07	0.61
B@TS + C@T	6.97	7.00	0.20
B@T + C@TS	7.00	6.97	0.87

### Catalyst performance for the FTS

We have shown in previous sections that even if the amount of B added to Ru/TiO<sub>2</sub> is higher than that of surface Ru, and that B atoms are probably on the support, \*B atoms effectively block step edge sites. In fact, the characterization evidence, both experimental and theoretical, provided in this work is conclusive: Ru atoms at step sites are blocked by \*B atoms in every catalyst under study. First, EELS spectra identify the presence of B atoms in the Ru particles. In addition, IR spectroscopy proves that step sites are fully blocked upon B addition and, more importantly, \*B remains adsorbed on Ru-terrace sites even under CO rich atmospheres (under which IR spectra were collected). Moreover, our theoretical calculations indicate that \*B atoms adsorb preferentially on stepped Ru sites. As a consequence, if step edges are truly responsible for the direct dissociation of \*CO, the activity of B-Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts should be significantly lower than that of Ru/TiO<sub>2</sub>.

This is shown in Fig. 6, which depicts the evolution of the CO conversion rate with time-on-stream (TOS) for the xRu/TiO<sub>2</sub> catalysts. Ru/TiO<sub>2</sub> exhibits by far the highest initial CO conversion rate in the series, declining with TOS until a steady-state value of  $\sim 150 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ (at } g_{\text{Ru}})^{-1} \text{ h}^{-1}$ . This declining has been assigned to the formation of strongly adsorbed  $\text{C(H)}_{x,\text{ad}}$  species at the step-edge sites.<sup>26</sup> On the other hand, the initial activity of the B-containing catalysts decreases with B content but, remarkably, the same steady-state values are recorded for all catalysts. The IR spectra of \*CO indicate that upon high dosage (see IR spectra for 2B-Ru/TiO<sub>2</sub> in Fig. 3), B atoms are also deposited on terrace sites. In Fig. 6 we observe certain decrease in CO conversion rates as the amount of dosed boron increases. However, one has to be careful with the magnitude of this effect: at a reference time of 7.5 h (namely, at short times on stream), the decrease upon boron dosing of the CO conversion rate from Ru/TiO<sub>2</sub> to 0.1B-Ru/TiO<sub>2</sub> is  $\sim 65 \text{ mol}_{\text{CO}} \text{ (at } g_{\text{Ru}})^{-1} \text{ h}^{-1}$ . This large drop is in contrast with the changes from 0.1B-Ru/TiO<sub>2</sub> to 0.25B-Ru/TiO<sub>2</sub>, and from 0.25B-Ru/TiO<sub>2</sub> to 2B-Ru/TiO<sub>2</sub>, which are of only  $\sim 10$

$\text{mol}_{\text{CO}} \text{ (at } g_{\text{Ru}})^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Note in passing that such small variations are within the errors associated with the measurements.

Thus, two important observations are extracted from Fig. 6: i) the addition of B causes a significant decrease of the high CO dissociation rates measured at the early stages of the reaction, and ii) the addition of B has a marginal effect on the steady-state CO conversion rate. Combined, these observations clearly indicate that two types of sites for the dissociation of CO coexist in (fresh) Ru particles. It is worth correlating the following 2 observations: 1) according to Fig. 6, the initial activity for the FTS of Ru catalysts in which both step and terrace sites are open for the CO dissociation is *ca.* twice higher than that of the steady-state activity, namely after the poisoning of step sites. 2) The expected fraction of step atoms, particularly in the B5 configuration, is smaller than that of atoms on terraces for particles with diameters larger than 6 nm.<sup>23,59</sup> These two observations suggest that the activity of the Ru atoms at steps should be significantly higher than that of Ru atoms at terraces.

Finally, we present in Fig. S3 in the ESI† the evolution of the selectivity as a function of time on stream towards different families of products, namely C<sub>1</sub>, C<sub>2-4</sub> and C<sub>5+</sub>. The results suggest that the product distribution is not strongly affected by B-dosing to Ru/TiO<sub>2</sub> and only a slightly lower productivity of CH<sub>4</sub> and a moderate increase in the formation of high molecular weight hydrocarbons is observed.

## Conclusions

Two types of active sites for dissociating CO coexist on Ru, namely steps and terraces. The high initial FTS activity of Ru/TiO<sub>2</sub> is due to the simultaneous contributions of both step and terrace sites for CO dissociation. By contrast, the lower yet stable steady-state FTS activity is mostly due to catalysis at the terraces. These conclusions are supported by the selective poisoning of square-step sites for the direct CO dissociation by B, resulting in less active, more stable catalysts on which CO dissociation takes place only at terraces *via* the H-assisted pathway. These different mechanistic features are the result of the dissimilar structure-sensitive adsorption of \*B and \*CO on Ru. While \*B is remarkably stable at square step sites and inhibits the adsorption of other species, \*CO adsorbs without any site preference and its dissociation on terraces is kinetically viable only if assisted by hydrogen. Our findings point towards a simple idea: the FTS reaction mechanism is site-dependent and the blocking of step-edge sites leads to a significant decrease in catalytic activity. Therefore, enhanced FTS catalysts need square steps to maximize their activity, but these sites must be engineered to avoid fast poisoning and deactivation.

## Experimental

### Synthesis of B-Ru/TiO<sub>2</sub>

$\text{Ru(NO)(NO}_3)_3$  (31.30% Alfa Aesar),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Aldrich, 99.97% trace metals basis) and TiO<sub>2</sub> P25 (20% rutile and 80%

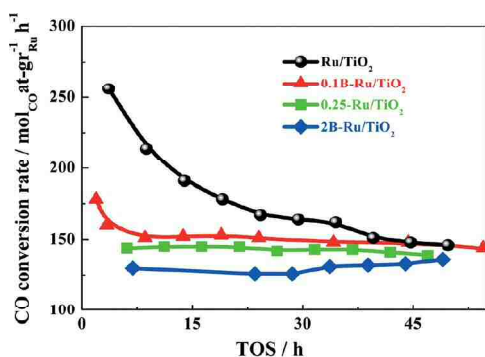


Fig. 6 CO conversion rate vs. time-on-stream (TOS) for Ru/TiO<sub>2</sub> (black circles), 0.1B-Ru/TiO<sub>2</sub> (red triangles), 0.25B-Ru/TiO<sub>2</sub> (green squares) and 2B-Ru/TiO<sub>2</sub> (blue diamonds).

anatase) have been used as precursors. The Ru content is 3 wt% and B to Ru atomic ratios of 0, 0.25, 1 and 2 are used. A solution of the Ru precursor was added to TiO<sub>2</sub> by incipient wetness impregnation with a 0.09 M aqueous solution of Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and dried overnight. The solid recovered was calcined in static air at 450 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) for 3 h. Aliquots of the resulting solid (Ru/TiO<sub>2</sub>) were impregnated with aqueous solutions of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and dried at room temperature and calcined in static air at 450 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) for 3 h. The solids obtained are referred to as xB-Ru/TiO<sub>2</sub> where x denotes the B/Ru atomic ratio.

### Physical chemical characterization

X-ray photoelectron spectra (XPS) were acquired with a VG ESCALAB 200 R at a pass energy of 50 eV using a Mg K $\alpha$  X-ray source. The kinetic energies of the photoelectrons were measured using a hemispherical electron analyser working in the constant-pass energy mode. The background pressure in the analysis chamber was kept below  $3 \times 10^{-8}$  mbar. At least 200 scans were taken in increments of 0.1 eV with dwell times of 50 ms. Binding energies of the core-level regions under study are referred to the Ti 2p core level at 458.5 eV.

High Resolution STEM and CTEM were performed to study the morphology, particle-size distribution, crystal structure and composition of the catalysts. All experiments were carried out in a JEOL JEM 3000F operated at 300 kV equipped with an OXFORD INCA detector for XEDS analysis and a GATAN ENFINA spectrometer for EELS studies. The STEM images were recorded with a JEOL ADF detector while the microscope was operated at 8 cm camera length, to be well inside the so-called Z contrast regime. Note that by setting the microscope in such an operation mode we could record simultaneously the XEDS and EELS data. Specimens for TEM analysis were prepared by dispersing the fine powder in butanol; one drop was deposited onto a holey-carbon-coated copper supported grid, which was dried in ambient air.

Infrared spectra (DRIFT) were recorded with a Jasco FTIR-6300A spectrometer provided with a MCT detector. The spectra were recorded with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and an accumulation of 256 scans. The catalysts under study was placed in the DRIFT chamber and treated under flowing H<sub>2</sub> at 250 °C for 60 min. Then, He was flown during 60 min and the temperature was decreased to 25 °C under flowing He. Then, CO was adsorbed by using a flow of 5 vol% CO in Ar during 30 min. Non-adsorbed CO was purged by flowing He at 25 °C during 45 min. The spectra were recorded at room temperature.

### Catalytic activity tests

The FTS performance was evaluated in a fixed-bed stainless steel 316 microreactor. The catalyst was treated under H<sub>2</sub> at 523 K for 1 h to ensure complete reduction of Ru particles. The inlet flow (H<sub>2</sub>/CO = 2) was adjusted to a gas hourly space velocity (GHSV) of 15 000 mL g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> and the pressure raised to 2.02 MPa. The analysis of the reactant gases and

products was performed on line with a gas chromatograph (Varian CP-3800) equipped with a cryogenic unit, which allowed the gas chromatograph oven to be cooled down to 203 K. Permanent gases (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub>) and H<sub>2</sub>O were analysed with a TCD detector using an Hayesep Q (2 m  $\times$  0.32 cm) column. The hydrocarbons and oxygenated compounds were analysed with a Rtx-1 column (60 m  $\times$  0.25 mm i.d.  $\times$  0.25  $\mu$ m) connected to a flame ionization detector (FID). Sample injection is performed automatically in both columns by a six-way valve. N<sub>2</sub> was used as an internal standard to ensure accurate mass balances. The chromatographic peak area of N<sub>2</sub> in the TCD in each test relates to CO conversion according to the following equation:

$$X_{\text{CO}} = \frac{\left(\frac{\text{CO}}{\text{N}_2}\right)_0 - \left(\frac{\text{CO}}{\text{N}_2}\right)_i}{\left(\frac{\text{CO}}{\text{N}_2}\right)_0} \times 100$$

where:

$X_{\text{CO}}$ : CO conversion rate measured during TOS

$\left(\frac{\text{CO}}{\text{N}_2}\right)_0$ : CO/N<sub>2</sub> areas ratio in the feed

$\left(\frac{\text{CO}}{\text{N}_2}\right)_i$ : CO/N<sub>2</sub> area ratio during TOS

### Computational details

The DFT calculations were performed with VASP<sup>60</sup> using the PBE exchange-correlation functional<sup>61</sup> and the projector augmented wave method (PAW).<sup>62</sup> The geometry optimizations were carried out on 2-atom wide Ru(1 0 -1 9) (denoted (Ru(109))) and 3  $\times$  2 Ru(0001) slabs with four metal layers. We calculated the adsorption energies of \*B, \*C and \*CO at square sites on 3-atom-wide Ru(109) slabs and the differences with respect to the 2-atom-wide slab are 90, 90 and 26 meV. These slight differences, which are below 100 meV, show that the 2-atom-wide slab is wide enough to describe the isolated adsorption of \*B, \*C and \*CO intended in Fig. 5. The metal atoms in the two uppermost layers and the adsorbates were completely free to move in all directions, whereas the metal atoms in the lowermost layers were fixed at the bulk equilibrium distances. The optimizations were carried out with the conjugate-gradient method, until the maximal force on any atom was below 0.05 eV Å<sup>-1</sup>. At least 12 Å of vacuum were added in the z direction between periodic images and dipole corrections were used to avoid artificial electrostatic interactions. We made use of the Methfessel-Paxton method to smear the Fermi level<sup>63</sup> with  $k_B T = 0.2$  eV, and all energies were



extrapolated to 0 K. We used a  $5 \times 1 \times 1$   $k$ -point sampling for Ru(109) and a plane-wave cutoff of 450 eV. The aforementioned conditions ensured convergence of the adsorption energies within 0.05 eV. The adsorption energies were calculated with respect to a given gas-phase species and the clean slab. The gas-phase references for the adsorption energies of \*B, \*C and \*CO are B, C and CO, see section S2 in the ESI.† The coadsorption energies were calculated with respect to the clean surfaces and the two gas-phase species in question. The total energies of the gases were calculated under spin unrestricted conditions, in boxes of  $15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ , with  $k_{\text{B}}T = 0.001$  eV. The vibrational frequencies were calculated within the harmonic oscillator approximation (IBRION = 5, POTIM = 0.02), using the ground state and two consecutive displacements in each direction (NFREE = 2).

The “generalized” coordination numbers (denoted  $\overline{\text{CN}}$ )<sup>52,53</sup> for various sites on Ru(109) (see Fig. 4b) were calculated with eqn (1).

$$\overline{\text{CN}}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n_i} \text{cn}_j}{\text{cn}_{\text{max}}} \quad (1)$$

According to eqn (1), the generalized coordination number for a site  $i$  (which can be a top, bridge or hollow site) is a weighted average over all of its first-nearest neighbours ( $n_i$ ). The weights are the conventional coordination numbers of those neighbours ( $\text{cn}_j$ ) and the maximum number of neighbours in the bulk of the material ( $\text{cn}_{\text{max}}$ ) is used to normalize the count. For top sites  $\text{cn}_{\text{max}}$  is 12, namely the bulk coordination of hcp metals such as Ru. For 3-fold hollow sites  $\text{cn}_{\text{max}}$  is 23, for 4-fold hollow sites (such as square steps)  $\text{cn}_{\text{max}}$  is 26, and for 5-fold hollow sites (such as triangular/rectangular steps)  $\text{cn}_{\text{max}}$  is 31. Generalized coordination numbers are convenient for structure-sensitivity studies, as they allow for direct comparison between top, bridge and different kinds of hollow sites, and do not require any electronic-structure calculation to be estimated, as eqn (1) is a merely arithmetical operation. The assessment of CN for the sites in Fig. 4 is provided in section S2 in the ESI.† Tables S2 and S3.

## Acknowledgements

This project is receiving funding from the EU's 7th Framework Programme (FP7/2007-2013) under grant agreement NMP3-LA.2011-262840 (DEM-CAMER). FCV received funding from NWO, Veni project 722.014.009. We thank NCF with support from NWO for use of their supercomputers.

## Notes and references

- P. C. A. Bruijninx and B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, 52, 11980–11987.
- C. N. Hamelink, A. P. C. Faaij and H. den Uil, *Energy*, 2004, 29, 1743–1771.
- S. Shetty, A. P. J. Jansen and R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 12874–12875.
- S. Shetty and R. A. van Santen, *Catal. Today*, 2011, 171, 168–173.
- R. A. van Santen, M. M. Ghouri, S. Shetty and E. M. H. Hensen, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 1, 891–911.
- M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, T. Hanaoka, T. Miyazawa and K. Sakanishi, *J. Jpn. Pet. Inst.*, 2010, 53, 75–81.
- M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba and I. Takahara, *Appl. Catal., A*, 2008, 340, 203–211.
- K. Okabe, K. Murata, M. Nakanishi, T. Ogi, M. Nurunnabi and Y. Liu, *Catal. Lett.*, 2009, 128, 171–176.
- K. Okabe, K. Murata, M. Nurunnabi and Y. Liu, *J. Jpn. Pet. Inst.*, 2009, 52, 139–142.
- J. M. González Carballo, E. Finocchio, S. García, S. Rojas, M. Ojeda, G. Busca and J. L. G. Fierro, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 1, 1013–1023.
- J. M. González Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda and J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 2011, 284, 102–108.
- J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang and Y. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 2565–2568.
- X.-Y. Quek, Y. Guan, R. A. van Santen and E. J. M. Hensen, *ChemCatChem*, 2011, 3, 1735–1738.
- J. P. Hindermann, G. J. Hutchings and A. Kiennemann, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 1993, 35, 1–127.
- G. P. van der Laan and A. A. C. M. Beenackers, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 1999, 41, 255–318.
- M. Claeys and M. van Steen, *Catal. Today*, 2002, 71, 419–427.
- C. J. Kim, *US Pat.*, 5,227,407, 1993.
- X.-Y. Quek, R. Pestman, R. A. van Santen and E. J. M. Hensen, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 3510–3523.
- V. V. Ordonsky, A. Y. Khodakov, B. Legras and C. Lancelot, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 2896–2899.
- J. M. G. Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda and J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 2011, 284, 102–108.
- S. G. Shetty, I. M. Ciobica, E. J. M. Hensen and R. A. van Santen, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 9822–9824.
- T. Zubkov, G. A. Morgan Jr, J. T. Yates Jr, O. Köhlert, M. Lisowski, R. Schillinger, D. Fick and H. J. Jänsch, *Surf. Sci.*, 2003, 526, 57–71.
- R. Van Hardeveld and F. Hartog, *Surf. Sci.*, 1969, 15, 189–230.
- B. T. Loveless, C. Buda, M. Neurock and E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 6107–6121.
- J. M. González Carballo, E. Finocchio, S. García, S. Rojas, M. Ojeda, G. Busca and J. L. G. Fierro, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 1, 1013–1023.
- J. M. González-Carballo, F. J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, F. J. García-García, J. L. G. Fierro and S. Rojas, *ChemCatChem*, 2014, 6, 2084–2094.
- J. M. G. Carballo, E. Finocchio, S. García-Rodríguez, M. Ojeda, J. L. G. Fierro, G. Busca and S. Rojas, *Catal. Today*, 2013, 214, 2–11.

- 28 L. Joos, I. A. W. Filot, S. Cottenier, E. J. M. Hensen, M. Waroquier, V. Van Speybroeck and R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 5317–5327.
- 29 D. Hibbitts and E. Iglesia, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 1254–1262.
- 30 O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins and D. A. King, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 1305–1307.
- 31 M. Ojeda, R. Nabar, A. U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis and E. Iglesia, *J. Catal.*, 2010, **272**, 287–297.
- 32 A. Cuesta, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 2375–2385.
- 33 M. Saeys, K. F. Tan, J. Chang and A. Borgna, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 11098–11100.
- 34 M. Montiel, P. Hernández-Fernández, J. L. G. Fierro, S. Rojas and P. Ocón, *J. Power Sources*, 2009, **191**, 280–288.
- 35 M. G. Cattania, F. Parmigiani and V. Ragaini, *Surf. Sci.*, 1989, **211/212**, 1097–1105.
- 36 D. R. Rolison, P. L. Hagans, K. E. Swider and J. W. Long, *Langmuir*, 1999, **15**, 774–779.
- 37 Q. T. Trinh, K. F. Tan, A. Borgna and M. Saeys, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 1684–1691.
- 38 G. Mavel, J. Escard, P. Costa and J. Castaing, *Surf. Sci.*, 1973, **35**, 109–116.
- 39 A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom and C. J. Powell, *Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Material Measurement Laboratory (MML)*, 2012.
- 40 K. F. Tan, J. Chang, A. Borgna and M. Saeys, *J. Catal.*, 2011, **280**, 50–59.
- 41 J. Kiss, K. Révész and F. Solymosi, *Appl. Surf. Sci.*, 1989, **37**, 95–110.
- 42 P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 1220–1230.
- 43 M. Mihaylov, O. Lagunov, E. Ivanova and K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 13860–13867.
- 44 C. Elmasides, D. I. Kondarides, W. Grunert and X. E. Verykios, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 5227–5239.
- 45 S. Y. Chin, C. T. Williams and M. D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 871–882.
- 46 F. Solymosi and J. Raskó, *J. Catal.*, 1989, **115**, 107–119.
- 47 J. M. González-Carballo, F. J. Pérez-Alonso, F. J. García-García, M. Ojeda, J. L. G. Fierro and S. Rojas, *J. Catal.*, 2015, **332**, 177–186.
- 48 A. A. Davydov and A. T. Bell, *J. Catal.*, 1977, **49**, 332–344.
- 49 R. A. Dalla Betta, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 2519–2525.
- 50 H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, 1980, **93**, 431–452.
- 51 K. Hadjiivanov, J. C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maugé, J. Saint-Just and M. Che, *J. Catal.*, 1998, **176**, 415–425.
- 52 F. Calle-Vallejo, J. I. Martínez, J. M. García-Lastra, P. Sautet and D. Loffreda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 8316–8319.
- 53 F. Calle-Vallejo, P. Sautet and D. Loffreda, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 3120–3124.
- 54 H. Li, Y. Li, M. T. M. Koper and F. Calle-Vallejo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 15694–15701.
- 55 A. Peterson, L. Grabow, T. Brennan, B. Shong, C. Ooi, D. Wu, C. Li, A. Kushwaha, A. Medford, F. Mbuga, L. Li and J. Nørskov, *Top. Catal.*, 2012, **55**, 1276–1282.
- 56 F. Calle-Vallejo, D. Loffreda, T. M. KoperMarc and P. Sautet, *Nat. Chem.*, 2015, **7**, 403–410.
- 57 S. Schnur and A. Groß, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **81**, 033402.
- 58 Y. Tison, K. Nielsen, D. J. Mowbray, L. Bech, C. Holse, F. Calle-Vallejo, K. Andersen, J. J. Mortensen, K. W. Jacobsen and J. H. Nielsen, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 14350–14359.
- 59 F. J. Perez-Alonso, D. N. McCarthy, A. Nierhoff, P. Hernandez-Fernandez, C. Strebel, I. E. L. Stephens, J. H. Nielsen and I. Chorkendorff, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 4641–4643.
- 60 G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169–11186.
- 61 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396–1396.
- 62 G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758–1775.
- 63 M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, **40**, 3616–3621.

# Supporting Information for:

## Identifying the active sites for the Fischer-Tropsch synthesis via selective knockout of step-edge sites

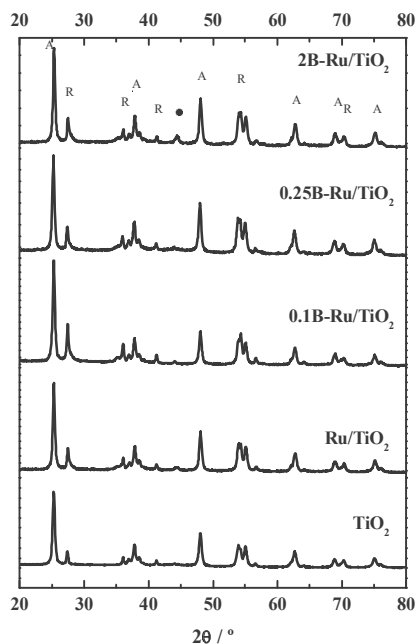
Dalia Liuzzi<sup>[a]</sup>, Francisco J. Pérez-Alonso<sup>[a]</sup>, F. Javier García-García<sup>[b]</sup>, F. Calle-Vallejo<sup>[c]</sup>, José Luis G. Fierro<sup>[a]</sup> and Sergio Rojas<sup>\*[a]</sup>

### S.1. Catalyst preparation

Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (31.30 % Alfa Aesar), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Aldrich, 99.97% trace metals basis) and TiO<sub>2</sub> P25 (20% rutile and 80% anatase) have been used as precursors. The Ru content is of 3 wt.% and B to Ru atomic ratios of 0, 0.25, 1 and 2 are used. A solution of the Ru precursor was added to TiO<sub>2</sub> by incipient wetness impregnation with an 0.09 M aqueous solution of Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and dried overnight. The solid recovered was calcined in static air at 450 °C (10°C min<sup>-1</sup>) for 3 h. Aliquots of the resulting solid (Ru/TiO<sub>2</sub>) were impregnated with aqueous solutions of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and dried at r.t. and calcined in static air at 450 °C (10°C min<sup>-1</sup>) for 3h. The solids obtained in this way are referred to as xB-Ru/TiO<sub>2</sub> where x denotes the B/Ru atomic ratio.

### S.2. Catalyst characterization

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in the 4 - 90° 2θ range in the scan mode (0.04 °, 20 s) using an X'Pert Pro PANalytical diffractometer. Figure S1 shows the X-ray diffraction patterns of all catalysts under study. The characteristic set of reflection lines for the rutile and anatase phases of the TiO<sub>2</sub> structure are clearly observed in all samples. Diffraction lines for Ru phases (either metallic or oxidized) are not observed in the diffractograms of the fresh samples nor on the diffractograms of the reduced samples (not shown). The lack of diffraction lines, ascribed to the presence of Ru crystalline phases, suggests that Ru particles remain well dispersed on the TiO<sub>2</sub> support and that Ru particle size remains below 4-5 nm. Faint reflections lines ascribed to the presence of TiB<sub>2</sub> can be observed in the diffractogram for the catalyst with the highest amount of B, namely 2B-Ru/TiO<sub>2</sub>.

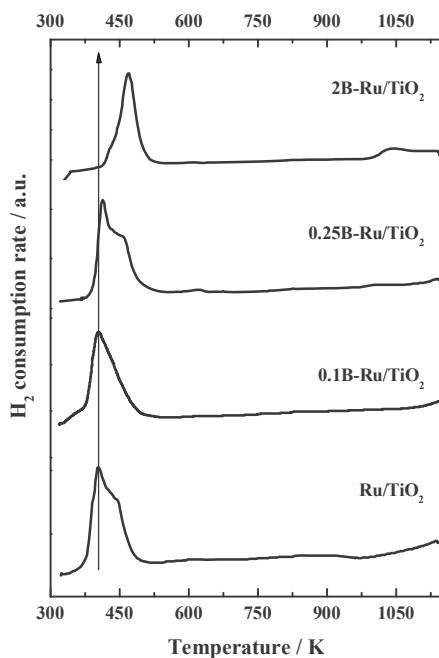


**Figure S1.** X-ray diffractograms for the catalysts under study. The diffractogram for  $\text{TiO}_2$  is provided for comparison. The characteristic reflection lines for the anatase and rutile phases of  $\text{TiO}_2$  are denoted with the letters A and R, respectively. ● is for  $\text{TiB}_2$  pdf 01-075-0967

Hydrogen temperature-programmed reduction ( $\text{H}_2$ -TPR) analyses were carried out with Micrometrics instrument in a U-shaped quartz reactor. Prior to the reduction experiment, the sample (15 mg) was flushed with a He stream at 373 K for 30 min and then cooled down to room temperature. TPR profiles were obtained by heating the sample under a 10 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  flow ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) from 303 to 1173 K ( $10 \text{ K min}^{-1}$ ). The TPR profiles for  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  and  $0.25\text{B-Ru}/\text{TiO}_2$  are very similar, exhibiting a main hydrogen consumption peak at approximately 400 K with a shoulder at 450 K. However, the addition of higher amounts of B to  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  results in a shift of the  $\text{H}_2$  consumption profiles towards higher temperatures, exhibiting peak maxima at 453 K. This observation suggests the development of an interaction between Ru and B atoms. Note in passing that all catalysts are completely reduced at 523 K. A similar behavior, namely a shift towards higher reduction temperatures upon B promotion has been reported for  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts.<sup>[1]</sup> Thus, the results suggest that  $\text{H}_2$  dissociation takes



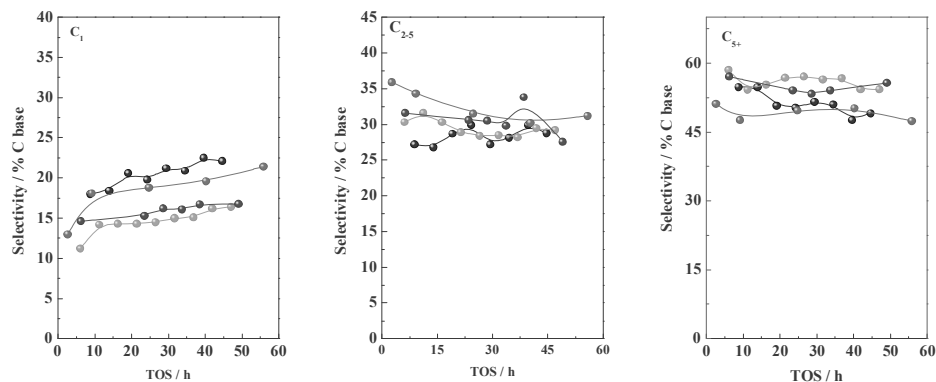
place at the same sites for B adsorption, although further studies are needed to confirm this conclusion.



**Figure S2.** Hydrogen consumption profiles as a function of temperature for the catalysts with (top) and without B doping (bottom).

### S.3. Catalyst activity tests and selectivity towards different fraction of products

Figure S3 contains the trends in selectivity as a function of time-on-stream for various families of hydrocarbons, namely C<sub>1</sub>, C<sub>2-5</sub> and C<sub>5+</sub>. As observed, the addition of B leads to a slight modification of product selectivity, decreasing C<sub>1</sub> production while increasing the C<sub>5+</sub> fraction.



**Figure S3.** Evolution of the selectivity towards  $C_1$  (left panel),  $C_{2-5}$  (middle panel) and  $C_5^+$  (right panel) fractions as a function of time-on-stream for Ru/TiO<sub>2</sub> (black lines), 0.1B-Ru/TiO<sub>2</sub> (red lines), 0.25B-Ru/TiO<sub>2</sub> (green lines) and 2B-Ru/TiO<sub>2</sub> (blue lines). Lines are provided as a guide to the eye.

#### S.4. XPS and TEM experimental details

X-ray photoelectron spectra (XPS) were acquired with a VG ESCALAB 200 R at a pass energy of 50 eV using a Mg K $\alpha$  X-ray source. Kinetic energies of photoelectrons were measured using a hemispherical electron analyzer working in the constant-pass energy mode. The background pressure in the analysis chamber was kept below  $3 \times 10^{-8}$  mbar. At least 200 scans were taken in increments of 0.1 eV with dwell times of 50 ms. Binding energies of the core-level regions under study are reported relative to the Ti 2p core level at 458.5 eV. The relative atomic abundances of B to Ru and Ru to Ti are provided in Table S1.

**Table S1.** Relative surface abundance of selected elements as derived from XPS data.

Sample	B/Ru at/at	Ru/Ti at/at
0.1B-Ru/TiO <sub>2</sub>	0.50	0.09
0.25B-Ru/TiO <sub>2</sub>	0.75	0.07
1B-Ru/TiO <sub>2</sub>	2.60	0.07
2B-Ru/TiO <sub>2</sub>	4.90	0.10

High Resolution STEM and CTEM were performed to study the morphology, particle-size distribution, crystal structure and composition of the catalysts. All experiments were carried out in a JEOL JEM 3000F operated at 300 KV.

This microscope is attached with an OXFORD INCA detector for XEDS analysis and an GATAN ENFINA spectrometer for EELS studies. The STEM images were recorded with a JEOL ADF detector while the microscope was operated at 8 cm camera length, to be well inside the so-called z contrast regime. Note that by setting the microscope in such an operation mode we could record simultaneously the XEDS and EELS data. Specimens for TEM analysis were prepared by dispersing the fine powder in butanol and one drop of the resulting dispersion was deposited onto a holey-carbon-coated copper supported grid, which was dried in ambient air.

## S.5. Computational details

The DFT calculations were performed with VASP<sup>[2]</sup> using the PBE exchange-correlation functional<sup>[3]</sup> and the projector augmented wave method (PAW).<sup>[4]</sup> The geometry optimizations were carried out on 2-atom wide Ru(1 0 -1 9) (denoted (Ru(109))) slabs with four metal layers. These slabs are sufficiently wide to avoid lateral interactions between adsorbed species. The metal atoms in the two uppermost layers and the adsorbates were completely free to move in all directions, whereas the metal atoms in the lowermost layers were fixed at the bulk equilibrium distances. The optimizations were carried out with the conjugate-gradient method, until the maximal force on any atom was below 0.05 eV Å<sup>-1</sup>. At least 12 Å of vacuum were added in the z direction between periodic images and dipole corrections were used to avoid artificial electrostatic interactions. We make use of the Methfessel-Paxton method to smear the Fermi level<sup>[5]</sup> with  $k_B T = 0.2$  eV, and all energies were extrapolated to 0 K. We used a  $5 \times 1 \times 1$  k-point sampling for Ru(109) and a plane-wave cutoff of 450 eV. The aforementioned conditions ensured convergence of the adsorption energies within 0.05 eV. The adsorption energies were calculated with respect to a given gas-phase species and the clean slab. The gas-phase references for the adsorption energies of \*B, \*C, and \*CO are B, C, and CO. The coadsorption energies were calculated with respect to the clean surfaces and the two gas-phase species in question. The total energies of the gases were calculated under spin unrestricted conditions, in boxes of  $15 \text{ Å} \times 15 \text{ Å} \times 15 \text{ Å}$ , with  $k_B T = 0.001$  eV.

The “generalized” coordination numbers (denoted  $\overline{CN}$ )<sup>[6]</sup> for various sites on Ru(109) (see Figure 7b), were calculated with Equation 1.

$$\overline{CN}(i) = \sum_{j=1}^{n_i} \frac{cn_j}{cn_{\max}} \quad (1)$$

According to Equation 1, the generalized coordination number for a site  $i$  (which can be a top, bridge or hollow site) is a weighted average over all of its first-nearest neighbors ( $n_i$ ). The weights are the conventional coordination numbers of those neighbors ( $cn_j$ ) and the maximum number of neighbors in the bulk of the material ( $cn_{\max}$ ) is used to normalize the count. For top sites  $cn_{\max}$  is 12, namely the bulk coordination of hcp metals such as Ru. For 3-fold hollow sites  $cn_{\max}$  is 23, for 4-fold hollow sites (such as the square steps)  $cn_{\max}$  is 26, and for 5-fold hollow sites (such as the rectangular steps)  $cn_{\max}$  is 31. Generalized coordination numbers are convenient for structure-sensitivity studies, as they allow for direct comparison between top, bridge and different kinds of hollow sites, and do not require any electronic-structure calculation to be estimated, as Equation 1 is a merely arithmetical operation.

## References

- [1] K. F. Tan, J. Chang, A. Borgna, M. Saeys, *J. Catal.* **2011**, 280, 50-59.
- [2] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169-11186.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396-1396.
- [4] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758-1775.
- [5] M. Methfessel, A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 3616-3621.
- [6] a) F. Calle-Vallejo, P. Sautet, D. Loffreda, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 3120-3124; b) F. Calle-Vallejo, J. I. Martínez, J. M. García-Lastra, P. Sautet, D. Loffreda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8316-8319.

**Ru-M (M = Fe or Co)**  
**Catalysts with high Ru**  
**surface concentration for**  
**Fischer-Tropsch synthesis**

*D. Liuzzi, F.J. Pérez-Alonso, S.  
Rojas, Fuel (2021), 293, 120435.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120435>*

---

# **Ru–M (M=Fe or Co) Catalysts with high Ru surface concentration for Fischer-Tropsch synthesis**

Dalia Liuzzi<sup>\*a</sup>, Francisco J. Pérez-Alonso<sup>a</sup>, Sergio Rojas<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Grupo Energía y Química Sostenibles (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/Marie Curie 2, 28049 Cantoblanco, Madrid (Spain)

## **Abstract**

Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been prepared by the reduction-deposition method. This approach favours the interaction between Ru and Fe or Co in the final catalysts, while increasing surface enrichment of Ru. Their performance for the Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) has been evaluated in a fixed bed reactor. Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> displays the highest activity in the series, doubling the steady-state CO conversion rate of a Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with 3 times higher Ru loading. Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> displays higher initial CO conversion and –CH<sub>2</sub>– productivity than Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, but its activity declines during operation reaching lower conversion rates than Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In addition to CO<sub>2</sub>, Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produces oxygenated products, mainly alcohols. To a lesser extent, the formation of oxygenates over Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is also observed, and ascribed to the small crystallite size of the Ru particles. The evolution of CO<sub>2</sub> during time on stream indicates that Fe is segregated to the surface of this catalyst during the FTS.

**Keywords:** Ruthenium; Fischer–Tropsch; Cobalt; Iron; Bimetallic

\*corresponding author email: [dalia.liuzzi@csic.es](mailto:dalia.liuzzi@csic.es)

## 1. Introduction

The Fischer Tropsch Synthesis (FTS) is the core of the so-called X<sub>t</sub>L processes (X to Liquids; X= G: natural gas; C: coal; B: biomass; W: municipal waste) whereby a carbon source such as coal or natural gas is transformed into liquid fuels, lubricants or chemicals. By using renewable carbon sources such as biomass, municipal waste or CO<sub>2</sub>, it is possible to obtain liquid fuels that qualify as second-generation fuels, including diesel and kerosene [1–4]. During the FTS, syngas is transformed into a pool of paraffinic hydrocarbons along with a minor fraction of olefins, aromatics and oxygenated products, known as syncrude. Metals from the 8-10 groups, more specifically Fe, Co and Ru, are the only ones exhibiting measurable activity for the FTS [2,5]. When measured under similar reaction conditions, their intrinsic activity for the production of hydrocarbons, or more likely –CH<sub>2</sub>– units follows the decreasing order Ru > Co > Fe [2]. The syncrude should be refined/upgraded to the desired product, including gasoline (containing C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbons), jet fuels (C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>) and diesel (C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>). Recently, the interest in non-fossil fuels that qualify as jet fuels is gaining a great deal of attention. The current aviation fuels contribute about 2 to 2.5 % of the CO<sub>2</sub> footprint [6] and it is expected to increase to 5 % by 2050 [7]. In order to revert these effects on the global warming, a series of policy actions are being implemented to decrease net CO<sub>2</sub> emissions by 50 % in 2050, compared to 2005 emissions, among them, the implementation of non-fossil aviation fuels is attracting a great deal of attention. Several studies have demonstrated that blending bio-jet

fuels, as those obtained with the FTS, with conventional aviation fuels significantly reduces greenhouse gas (GHG) emissions from the aviation sector [8–10]. The XtL process is dominated by the economy of scales, meaning that the profitability of the process increases with the increasing size of the plant. However, due to the limited availability of local biomass (or waste), and the high costs of biomass transport, the size of BtL plants should be considerably smaller than CtL or GtL ones [3]. In order for small-scale plants to become competitive, it is necessary to increase the productivity of the FTS by increasing both CO per pass conversion and selectivity towards the desired fraction high molecular weight hydrocarbons [11]. This can be done by designing advanced reactors such as membrane reactors or 3D printed microchannel reactors [12,13] and/or by designing more active catalysts. As stated above, Ru-based catalysts exhibit higher intrinsic activities than Fe or Co for the FTS. For instance, TOF values of 0.11 (at 340°C, 20 bar), 0.02 (at 210 °C, 35 bar) and 0.2 s<sup>-1</sup> (at 250 °C and 40 bar) have been reported for the FTS on Fe [14], Co [15] and Ru [16] catalysts, respectively. Ru and Co based catalysts are prepared as supported catalysts, that is, by dispersing nanosized Ru or Co particles onto inorganic carriers such as  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> or TiO<sub>2</sub>. Therefore, one obvious strategy to increasing the mass activity of Ru catalysts for the FTS is to increase the fraction of exposed Ru sites per gram of catalyst, *i.e.*, increasing Ru dispersion [17]. This strategy is usually achieved by decreasing the size of the Ru particles deposited onto the support. However, since FTS is a structure-sensitive reaction, an optimum Ru particle size of ca. 9 nm has been identified [17,18]. Another strategy to increasing Ru activity for the FTS is the adequate chose of the support. It has been reported that the initial activity of Ru particles deposited on the rutile phase of TiO<sub>2</sub> is significantly higher than that of Ru deposited on



SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or on the anatase phase of TiO<sub>2</sub> [19,20]. However, the steady-state activity of Ru/TiO<sub>2</sub> matches that recorded with other supports such as  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This is because the very active sites for CO dissociation generated either by supporting Ru onto the rutile phase of TiO<sub>2</sub> or existing in Ru particles larger than 9 nm, become deactivated by strongly adsorbed C<sub>x,ad</sub> species [16,19,21]. Taking into account that decreasing Ru particle size below ca. 9 nm does not lead to a higher mass utilization of Ru, it is necessary to design alternative strategies to increase the activity of Ru for the FTS. A promising approach towards this objective consists in using catalysts based upon bimetallic particles in which Ru particles are preferentially located at the surface of the particle, which is formed by a more abundant-less expensive material [22].

The promotional effect of the addition of small amounts of Ru to FTS catalysts based upon Co particles supported on different supports,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CNTs (carbon nanotubes) or zeolites such as SBA-15 or ZSM-5 is well documented [23,24,33–37,25–32]. In all cases, the addition of small amounts of Ru increases the FTS reaction rate and C<sub>5</sub><sup>+</sup> production as compared to non-promoted Co-based catalysts. The higher catalytic performance of the Ru-doped Co bimetallic catalysts has been ascribed to various features including higher reducibility of Co [33,38], higher Co dispersion [37,39,40] and to the improvement of metal-support interaction (MSI) [34,40]. These works are supported by theoretical studies, which report that the stability of the cobalt catalysts for the FTS can be improved by using Ru as promoter [41,42]. Density functional theory (DFT) calculations have been used to demonstrate that Ru promotes carbon hydrogenation and diffusivity in Co-based catalysts, enhancing the stability. To a lesser extent, the synthesis of FTS catalysts

based upon bimetallic FeCo or CoRu particles, rather than Ru-promoted Fe or Co catalysts, has been also explored [43–48]. Thus, the preferential deposition of Ru onto Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been reported to increase CO conversion and C<sub>5</sub><sup>+</sup> fraction as compared to that obtained over monometallic Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45]. Furthermore, the core@shell structure of Co@Fe catalysts has been reported more stable than that of iron parent catalysts during activation and FTS reaction, retaining their initial activity for longer time-on-stream [44]. The effect of the support for bimetallic CoRu has been explored recently. J. Shariati et al. concluded that the dispersion of CoRu particles is higher when supported on CNTs than on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [48]. The use of Ru as promoter for Fe-based catalyst in FTS has been explored recently. For instance, it has been observed that a Ru–Fe/NS (NS: nanosprings) catalyst record higher CO conversion than non-promoted Fe/NS. In particular, doping Fe catalysts with Ru increases CO conversion from 68.2 to 93.3 % and C<sub>6</sub><sup>+</sup> selectivity from 52.1 to 89.3 % [49]. In addition, a higher selectivity to olefins and paraffins and a lower productivity of aromatic is obtained by doping Fe with Ru [49]. Employing CeO<sub>2</sub> as reducible support, Xu Gang et al., demonstrated that the Fe–O–Fe coordinated structure was active for the FTS, and the use of Ru promoted the formation of such structure, enhancing CO conversion from 8.7 with the Fe/Ce catalyst to 15.7 % with the Ru–Fe/Ce one. Nevertheless, the C<sub>5</sub><sup>+</sup> selectivity decreased ca. 50 % by adding Ru [50]. However, CO conversion and selectivity are not the only descriptors to be considered for the designing of catalysts. Stability is a fundamental aspect of catalysts, especially for bimetallic catalysts in which the actual distribution of the components of the bulk and the surface informs catalyst performance. A close interaction between two metals in a solid bimetallic catalyst is well reached by the reduction-deposition method.

In this work, we show that the deposition-precipitation method allows synthesizing Ru-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with a high Ru dispersion, in which Ru is located preferentially at the surface of the particles. The novelty of this study lies in the efficient use of the metals in the catalysts; bimetallic catalysts prepared with only 1 wt.% Ru display higher initial activity than a monometallic catalyst prepared with a 3 wt.% loading of Ru, in terms of CO conversion and  $-\text{CH}_2-$  productivity. This study reveals that this approach allows for the reduction of Ru content in the FTS catalysts.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalysts preparation

A batch of 3 wt.% Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared by using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\sim 240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) as support and Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (31.30 % Alfa Aesar) as Ru precursor. The catalyst was prepared by means of the incipient wetness impregnation technique. The adequate amount of the Ru precursor was dissolved in distilled H<sub>2</sub>O and added dropwise to the alumina powder. Then, the solid was dried at room temperature overnight. This sample is named Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A series of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported M-Ru catalysts (M=Fe or Co with a nominal Ru/M atomic ratio of 0.1) in which Ru is preferentially deposited on the outmost layer of the Fe or Co particles has been synthesized by the reduction-deposition method. In a first step, the amount of the Fe or Co precursor (Fe(SO<sub>4</sub>) or Co(SO<sub>4</sub>), respectively) necessary to achieve the desired atomic target, was reduced and precipitated to its metallic form with an excess of NaBH<sub>4</sub> (water solution 0.075 M) in an inert atmosphere of N<sub>2</sub>. After removing the excess of H<sub>2</sub> by bubbling N<sub>2</sub> under stirring

during several hours, a 0.009 M water solution of the Ru precursor (Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (31.30 wt.% Alfa Aesar) was added dropwise to the Fe or Co-dispersion. In this way, Ru reduction-deposition takes place at the surface of the Fe or Co reduced nanoparticles.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added to the dispersion containing the M-Ru nanoparticles. The weights of the metal precursors were set to achieve a final Ru loading of 1 wt.% with a Ru/M atomic ratio of 0.1, resulting in Co and Fe loadings of 5.8 and 5.5 wt.%, respectively. Finally, the solid obtained was filtered and rinsed several times with distilled water. The catalysts obtained were labeled as Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## *2.2. Characterization techniques*

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in the 4-90° 2 $\theta$  range in the scan mode (0.04 °, 20 s) using an X'Pert Pro PANalytical diffractometer.

H<sub>2</sub> temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) analyses of the fresh samples were carried out with a PID Eng & Tech instrument in a U-shaped quartz reactor. Prior to the reduction experiment, the sample (15 mg) was flushed with a He stream at 100 °C for 30 min and then cooled down to room temperature. TPR profiles were obtained by heating the sample under a 10 % H<sub>2</sub>/Ar flow (50 mL min<sup>-1</sup>) from 30 to 900 °C (10 °C min<sup>-1</sup>).

X-ray photoelectron spectra (XPS) were acquired with a VG ESCALAB 200 R spectrometer in the pulse-count mode at a pass energy of 50 eV using a Mg K $\alpha$  (h $\nu$  = 1253.6 eV) X-ray source. Kinetic energies of photoelectrons were measured using a hemispherical electron analyzer working in the constant pass energy mode. The background pressure in the

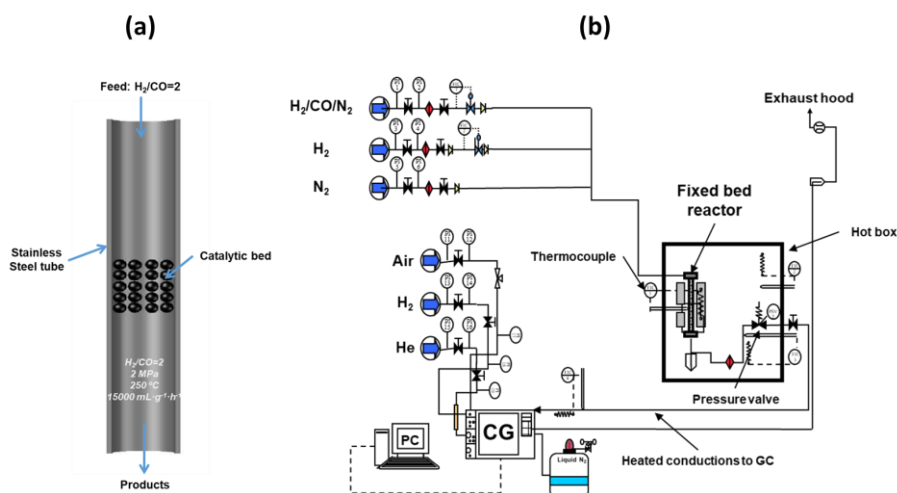
analysis chamber was kept below  $3 \times 10^{-8}$  mbar during data acquisition. The powder samples were pressed into stainless steel holders and then mounted on a support rod placed in the pretreatment chamber. The spectra were recorded by collecting a minimum of 200 scans in increments of 0.1 eV with dwell times of 50 ms. Since the binding energy of the C 1s core-level (usually taken as reference) overlaps with the binding energy of the Ru 3d core-level, binding energies were calibrated by setting the Al 2p core-level at 74.3 eV to correct the contact potential differences between the sample and the spectrometer. High-resolution spectral envelopes were obtained by curve fitting using the *XPS peak* software.

DRFIT spectra (DRIFT) were obtained with a Jasco FTIR-6300A spectrometer provided with a MCT detector. The spectra were recorded by accumulating 512 scans with a resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . CO was adsorbed by flowing  $20 \text{ mL min}^{-1}$  of CO/Ar (5 vol.%) through the DRIFT cell. Before CO adsorption, the catalysts were pre-treated under  $\text{H}_2$  flow ( $\text{H}_2/\text{He}$  10% vol.) at  $250^\circ\text{C}$  during 1 h.

#### 2.4. Catalytic activity tests

The performance of the  $\text{Ru-M/Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Co}$  or  $\text{Fe}$ ) catalysts for the Fischer Tropsch synthesis was evaluated and compared with that of  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  in a down-flow fixed-bed stainless steel 316 reactor, placed in a hot box which allows to control the flux of gases ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  and syngas), pressure and temperature in the catalytic bed and the containing box (see the reactor diagram in figure 1). 0.1 g of the catalyst under study was diluted with 2.0 g of quartz (0.25–0.30 mm particle size) and loaded into the reactor. The box is heated to  $160^\circ\text{C}$ . The catalyst was treated under  $\text{H}_2$  at  $250^\circ\text{C}$  for 1 h. Then, the reactants flow ( $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ) was adjusted to a

GHSV of  $15000 \text{ mL}_{\text{syngas}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$  and the pressure was raised to 2.02 MPa. The reaction temperature was maintained at  $250^\circ\text{C}$  and the hot box at  $160^\circ\text{C}$ . The products are conducted through heated conductions ( $230^\circ\text{C}$ ) to the gas chromatograph for their analysis, equipped with a TCD and FID detectors.



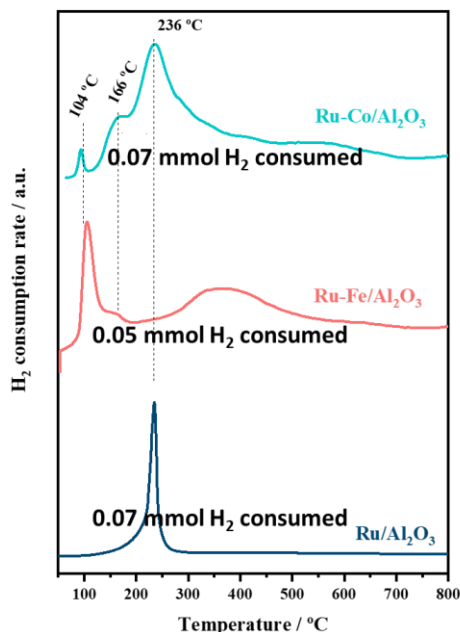
**Figure 1.** (a) Scheme of the fixed bed reactor. (b) Diagram of the reactor and analysis systems

### 3. Results

#### 3.1 Physicochemical characterization

Figure 2 shows the TPR profiles for the bimetallic catalysts along with that for  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . As observed, and in line with previous reports [16],  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  exhibits a single narrow  $\text{H}_2$  consumption peak at ca.  $236^\circ\text{C}$ . On the other hand, the TPR profile for the bimetallic samples records a  $\text{H}_2$  consumption peak at ca.  $104^\circ\text{C}$ , being significantly more intense for the  $\text{Ru-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . This peak can be ascribed to the reduction of  $\text{Ru}^{3+}$  to  $\text{Ru}^0$  [51] or to the reduction of Co or Fe particles at low temperatures. It has been reported that the presence of small Ru particles can promote  $\text{H}_2$

spillover thus reducing the reduction temperature of Co particles [35]. The TPR of Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows two further peaks at 166 and 236 °C. The former peak is also observed in the TPR of Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> although its intensity is significantly smaller than that of the Co–based sample. A further broad peak centered at ca. 359 °C is also observed in the TPR of Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O. The precise assignment of these peaks is not straightforward. It has been reported that the H<sub>2</sub>–TPR of iron oxides shows two peaks at ca. 352 and 552 °C indicative of the reduction of hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) into magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and to metallic Fe, respectively [52]. On the other hand, the H<sub>2</sub>–TPR of Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows two peaks at ca 227 and 397 °C corresponding to the reduction of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to CoO and Co<sup>0</sup>, respectively [53]. A careful inspection of the H<sub>2</sub>–consumption profile of Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reveals the presence of a very broad, low intense feature between 500 and 700 °C that could indicate the presence (reduction) of CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> species. Previous works concerning Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts report the formation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. The Co particles in such mixed oxides are unreducible species and therefore they do not participate in the FTS. The presence of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> species results in a broad peak in the TPR profiles between 700 and 925 °C [54]. The lower temperature window for the reduction of CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ru–CO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be due to the promotional effect of Ru that can lower the reduction temperature via H<sub>2</sub> spillover.



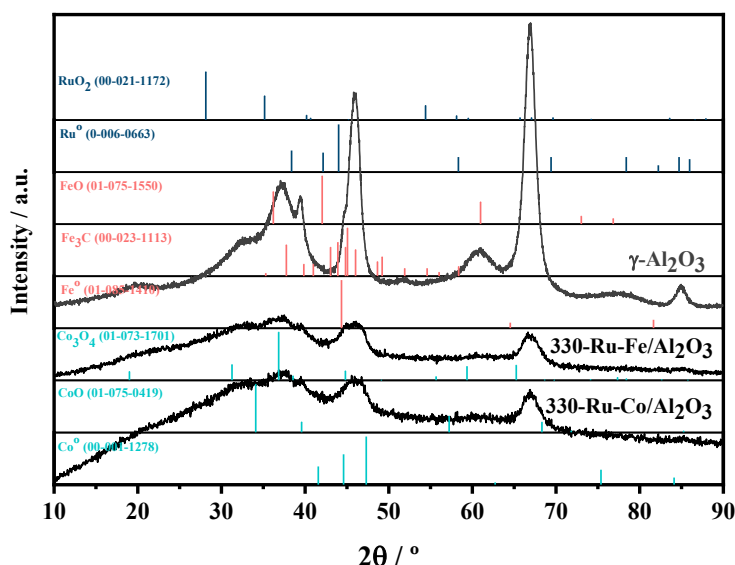
**Figure 2.** H<sub>2</sub>-consumption profiles for the bimetallic samples and the Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

As observed in figure 2, the H<sub>2</sub> consumption recorded with the Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is the same than that with Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.07 mmol). On the other hand, the Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst displayed the lowest H<sub>2</sub> consumption (0.05 mmol). The H<sub>2</sub> consumption obtained by the TPR analysis is higher than the theoretical value (0.04 mmol for the monometallic catalyst and 0.01 mmol for the bimetallics catalysts). It is ascribed the difference is due to the H<sub>2</sub> spillover effect of the small Ru particles.

Figure 3 shows the X-ray diffraction patterns for the bimetallic catalysts reduced under H<sub>2</sub> at 330°C (referred to as 330–Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 330–Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), along with those for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These samples were obtained by *ex situ* thermal treatment of Ru–M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10% vol.,



25 mL min<sup>-1</sup>) at 330 °C (1 h at 10 °C min<sup>-1</sup> ramp). The only reflections observed in the diffractograms shown in figure 3 are those of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase [55]. The diffraction lines for Ru, Co or Fe (metallic or oxidized) phases are also shown as a guidance, to verify the lack of diffractions of such species in the samples, in figure 3. The same diffractograms were obtained for the samples subjected to thermal treatments at 250 °C (data not shown).



**Figure 3.** X-ray diffractograms for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 330-Ru-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Co or Fe). The diffraction patterns for Co<sup>0</sup>, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sup>0</sup>, Fe<sub>3</sub>C, FeO, Ru<sup>0</sup> and RuO<sub>2</sub> are superimposed in the figure.

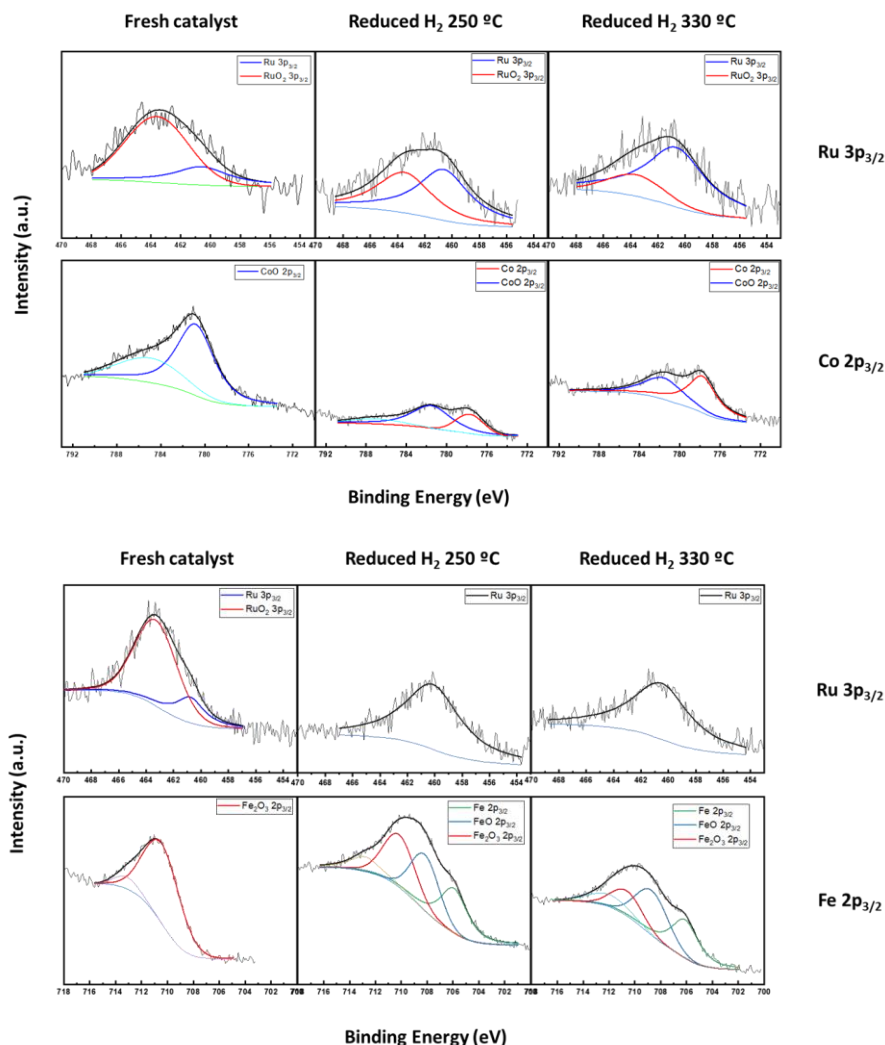
In order to determine the surface composition of the bimetallic catalysts and the oxidation states of the surface elements, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were analyzed by XPS. To assess the thermal stability of the samples, the bimetallic catalysts were subjected to *in situ* thermal treatment under H<sub>2</sub> at 250 and 330 °C, previous to recording the photoelectronic spectra. The most relevant results are reported in table 1

and figure 4. As stated in the experimental section, the nominal Ru/M atomic ratio of the bimetallic catalysts is 0.1. As shown in table 1, the actual surface  $Ru_{at}/M_{at}$  ratios for Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are 0.32 and 0.37, respectively. These values are higher than the nominal value and clearly indicate that Ru atoms are located preferentially at the outermost layers of the particles.

**Table 1.** Binding energies of the Ru 3p<sub>3/2</sub> core level region, relative abundance of each species (in parentheses) and atomic surface ratios for the samples under study.

	B.E./ eV		surface atomic composition		
	RuO <sub>2</sub>	Ru <sup>0</sup>	Ru/Al	M/Al	Ru/M
<b>Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	460.5	0.03	-	-
<b>Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	463.3 (78)	460.8 (22)	0.02	0.06	0.37
<b>250-Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	460.1	0.04	0.10	0.33
<b>330-Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	460.5	0.04	0.13	0.27
<b>Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	463.6 (73)	460.6 (27)	0.04	0.14	0.32
<b>250-Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	463.5 (44)	460.6 (56)	0.06	0.06	1.00
<b>330-Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	463.6 (20)	460.6 (80)	0.09	0.13	0.71

The thermal stability of the bimetallic samples has been also studied by XPS. Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were subjected to *in situ* thermal treatments under H<sub>2</sub> at 250 or 330 °C in the reaction chamber of the XPS.



**Figure 4. Top:** XPS spectra (Ru 3p<sub>3/2</sub> and Co 2p<sub>3/2</sub>) of Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresh catalyst and after H<sub>2</sub> treatment at 250 °C and 330 °C. **Bottom:** XPS spectra (Ru 3p<sub>3/2</sub> and Fe 2p<sub>3/2</sub>) of Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresh catalyst and after H<sub>2</sub> treatment at 250 °C and 330 °C.

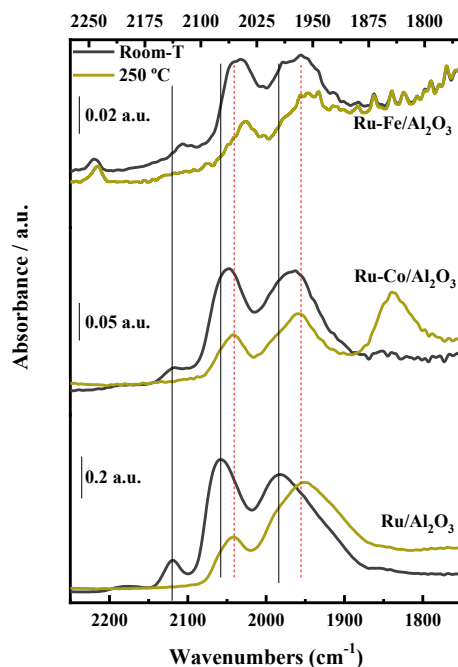
The samples obtained have been identified by a numeric prefix indicative of the final temperature of the thermal treatment. As shown in table 1, the concentration of Ru at the surface of the bimetallic particles is higher than the nominal Ru/M ratio even after the thermal treatment. In fact, a higher degree of Ru segregation (higher Ru/M surface atomic ratio) is observed

for the thermally treated Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, whereas it leads to a moderate decrease of the Ru/Fe surface atomic ratio in the thermally treated Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples as compared to that of the fresh Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The XPS analyses reveal that RuO<sub>2</sub> is the predominant Ru species in the fresh Ru–M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, but it evolves into metallic Ru (Ru<sup>0</sup>) after the thermal treatments in H<sub>2</sub> as deduced by the shifting of the Ru 3p core-level region from ca. 463.3 to ca. 460.5 eV (the actual BE for each sample are reported in table 1). A careful examination of the XPS data reveals that the reducibility of Ru depends on the nature of the metal, Fe or Co. For instance, Ru<sup>0</sup> is the only Ru species in the thermally treated (reduced) Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, irrespectively of the reduction temperature. By contrary, the reducibility of Ru is lower in Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and RuO<sub>2</sub> and Ru<sup>0</sup> species coexist in the reduced samples, although the abundance of the latter species increases with the increasing temperature of the thermal treatment, in line with the TPR results. Finally, as deduced from the Ru/Al ratios reported in table 1, it is worth to mention that Ru dispersion of the bimetallic samples is greater than that for Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, especially in the samples subjected to thermal treatments.

The surface of the catalysts was further studied by DRIFT spectroscopy using CO as probe molecule. Figure 5 shows the carbonyl region of the DRIFT spectra of the reduced catalysts. Prior to the analyses, H<sub>2</sub> was flown at 250 °C during 1 h in order to ensure the catalyst reduction. Then, He was flown during 30 min to evacuate H<sub>2</sub>. After cooling to room temperature in He, a 5 vol. % CO in Ar was flown for 30 min. The spectra shown in figure 5 were recorded after CO evacuation at r.t. or 250 °C (by flowing He at 20 mL min<sup>-1</sup>) during 30 min.

The DRIFT spectra for Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and for the bimetallic samples evacuated at r.t. (black lines) show a similar set of bands, the main difference being the higher intensity of the CO<sub>ad</sub> bands in the spectra for Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Three main  $\nu_{\text{CO}}$  bands are observed at ca. 2120, 2058 and 1985 cm<sup>-1</sup> ascribed to linearly bonded CO on reduced Ru crystallites [16]. A further weak band at ca. 2183 cm<sup>-1</sup> along with a very weak one at 2243 cm<sup>-1</sup> are also observed in the spectrum for Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ascribed to CO<sub>ad</sub> adsorbed on Al<sup>3+</sup> acidic Lewis cations [56]. This band is more intense in the spectra for Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The samples were subjected to a thermal treatment at 250 °C under flowing He (see above) in order to remove weakly adsorbed CO<sub>ad</sub>. As observed in figure 5, the high frequency  $\nu_{\text{CO}}$  bands are not observed in the spectra for the samples subjected to the thermal treatment. The intensity of the low frequency bands decreases and their position shifts to lower frequencies, probably due to the lower dipole–dipole coupling, since the position of the bands in Ru–CO<sub>ad</sub> species varies with the CO coverage on Ru [57]. In our case, the bands at 2058 and 1985 cm<sup>-1</sup> shift to 2040 and 1955 cm<sup>-1</sup>, respectively, after outgassing at 250 °C, indicating that (weakly adsorbed) CO<sub>ad</sub> species have been removed during the thermal treatment. Finally, a further band at 1838 cm<sup>-1</sup> is observed in the spectra for Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, this band is observed neither in the spectrum collected before thermal treatment nor in the spectra for Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> collected after the same thermal treatment. A similar low frequency  $\nu_{\text{CO}}$  band at 1995 cm<sup>-1</sup> has been reported for CO<sub>ad</sub> on Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> outgassed at 200 °C [56] or for Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [58] and ascribed to bridged–bonded CO [59].



**Figure 5.** Carbonyl region of DRIFT spectra for samples Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (lower panel), Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (central panel), and Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (upper panel) recorded after CO adsorption at r.t. (black lines) and after removal of physisorbed CO (red lines) by flowing He at 250 °C.

Although the frequency of the CO<sub>ad</sub> bands cannot be directly correlated with the strength of the M–CO bond, it is well admitted that the frequency of the C–O vibration can be taken as a descriptor of the nature of the surface at which CO is adsorbed. According to the Blyholder model, the frequency of the  $\nu_{CO}$  decreases with the increasing back-donation of electrons from the metal into the empty  $2\pi^*$  orbital of the CO molecule. As shown in figure 5, the position of the CO<sub>ad</sub> bands is similar in all samples, especially after removal of the physisorbed CO, suggesting that the surface of all samples is similar, and that Ru is deposited on the surface

of the Fe and Co particles, without forming alloyed phases. This view is consistent with the XPS results above that reveal a surface enrichment on Ru in both bimetallic catalysts.

### 3.2 Catalytic performance for the FTS

The performance of Ru–M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the FTS has been measured in a fixed bed reactor. Before the FTS tests, the catalysts were subjected to an *in situ* thermal treatment (activation treatment) in H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10% vol. H<sub>2</sub>) at 250 °C for 60 min (ramp 10 °C min<sup>-1</sup>). Then, the flow is switched to the H<sub>2</sub>/CO flow used for the FTS tests (H<sub>2</sub>/CO=2, GHSV = 15000 mL<sub>syngas</sub>·g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>·h<sup>-1</sup>) and the reactor is pressurized at 20 bar. The evolution of CO conversion rate and –CH<sub>2</sub>– production rate with time-on-stream for all catalysts under study is shown in figure 6 and the selectivity to main products is shown in figure 7. For the sake of comparison, CO conversion and –CH<sub>2</sub>– production rates have been normalized by at–gr of Ru in the catalysts. The results were calculated from Eqs. 1-4:

**Hydrocarbons production rate (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> free),  $P_{CH_2}$  (mol<sub>CH<sub>2</sub></sub>·h<sup>-1</sup>·at<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup><sub>Ru</sub>):**

$$P_{CH_2} = CO_{conv.rate} * Y_{CH_2} \quad (\text{Ec. 1})$$

$CO_{conv.rate}$ : CO conversion rate (mol<sub>CO</sub>·h<sup>-1</sup>·at<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup><sub>Ru</sub>)

$Y_{CH_2}$ : Hydrocarbons molar fraction in products (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> free)

**CO conversion rate,  $CO_{conv.rate}$  (mol<sub>CO</sub>·h<sup>-1</sup>·at<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup><sub>Ru</sub>):**

$$CO_{conv.rate} = \frac{\mu_{CO} * X_{CO}}{m_{Ru}} \quad (\text{Ec. 2})$$

$\mu_{CO}$ : CO inlet molar flux (mol·h<sup>-1</sup>)

$X_{CO}$ : CO conversion at time-on-stream

$m_{cat}$ : Ru weight in the catalyst (g)

**CO conversion,  $X_{CO}$  (%):**

$$X_{CO} = \frac{(CO/N_2)_0 - (CO/N_2)_t}{(CO/N_2)_0} * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

$(CO/N_2)_0$ : CO/N<sub>2</sub> Chromatograph areas–ratio before the reaction

$(CO/N_2)_t$ : CO/N<sub>2</sub> Chromatograph areas–ratio at time–on–stream

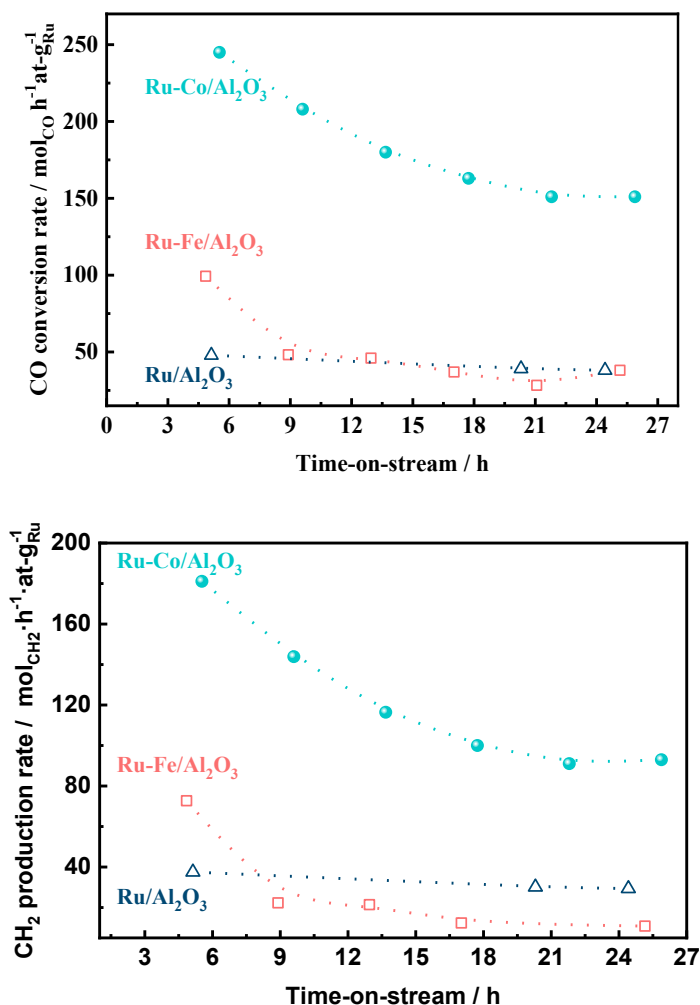
**Product  $i$  selectivity,  $S_i$  (%):**

$$S_i = \frac{n_i M_i}{\sum_{i=1} n_i M_i} * 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

$n_i$ : atoms of product  $i$

$M_i$ : mol of product  $i$





**Figure 6. Top:** CO conversion rate and **Bottom:** –CH<sub>2</sub>– production rate of samples Ru–M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Fe or Co) and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. FTS conditions: H<sub>2</sub>/CO=2, 250 °C, 15000 mL<sub>syngas</sub>·g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>·h<sup>-1</sup>, 20 bar

As observed in figure 6, Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibits the best performance for the FTS in the series recording higher CO conversion rate and higher –CH<sub>2</sub>– productivity than Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at every TOS. It is well known that the catalytic activity of Co–based catalyst depends on the Co loading, with the optimum value being 20–22 wt.% Co. By contrary,

Co loadings below 7 wt.% result in the formation of CoO species strongly bonded to the support, which are very difficult to reduce and therefore are inactive for the FTS. For instance, the reduction temperature of Co/SiO<sub>2</sub> is above 700 °C [60]. A similar result was found with Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction [61]. In our study, despite the low Co loading (5.8 wt.% Co) the activity of the bimetallic Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is higher than that of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 wt.% Ru) suggesting the participation of the Co phase to the FTS activity. This result indicates that the deposition-reduction technique impeded the formation of SMSI (*Strong Metal-Support Interactions*) between the Co particles and the support, that otherwise, would produce Co spinel structures leading to a lower catalyst activity. This is in agreement with the TPR results shown in figure 2 in which H<sub>2</sub> consumption peaks at high temperatures related to cobalt aluminates are barely observed. In our work, Co was incorporated into Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in its metallic form, therefore preventing the incorporation of Co into the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase.

Our results are in good agreement with those in the literature conducted with Ru-promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. We obtained initial CO conversions between ca. 5 and 12%, and steady state CO conversions ranging between 2 and 5 %, depending of the catalyst (see table 2). These results compare well with recent literature. Kungunrova et al. reported a CO conversion of 10.4 % over a 1wt. % Ru–promoted Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at steady state (24 h) but using a 5 fold lower contact time [36] than the one used in our work. Irandoust et al. [35] reported 20.1 % of CO conversion with a Ru-promoted Co/γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by a hybrid reduction-impregnation method using a GHSV 1800 h<sup>-1</sup>. The lower CO conversions obtained in our work (see table 2) can be ascribed to the higher gas hourly space velocity (GHSV=15000 h<sup>-1</sup>) used in our experiments.

In the case of the Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the initial FTS activity (CO conversion rate and –CH<sub>2</sub>– production) is higher than that of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, but it decreases during time-on-stream recording similar CO conversion rates than Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after ca. 12 h on stream.

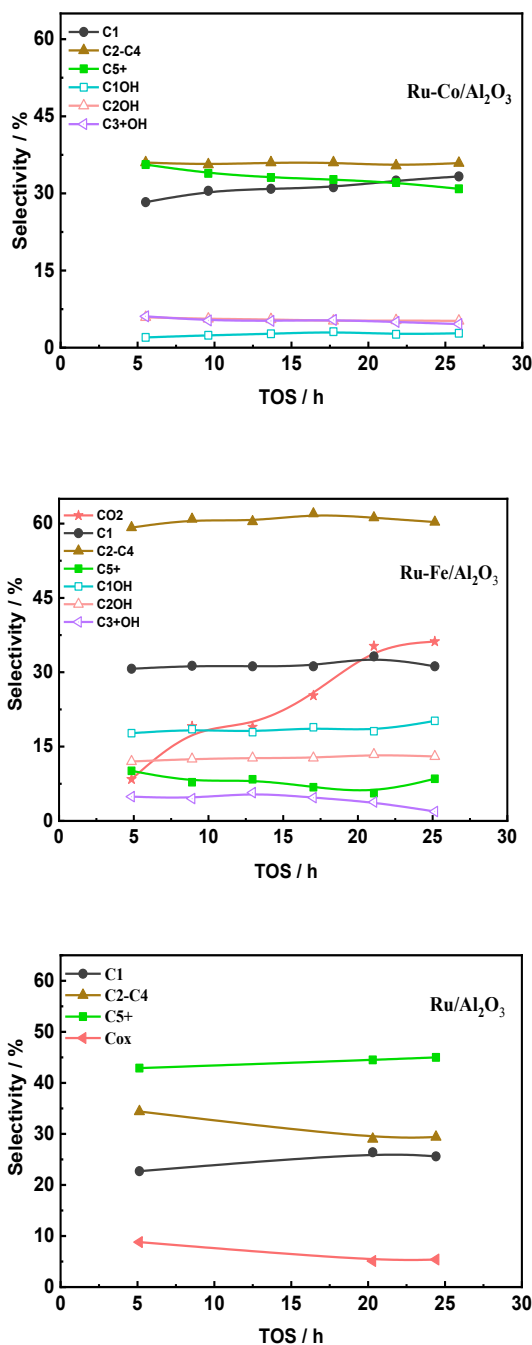
As observed in figure 6, CO and –CH<sub>2</sub>– production rates on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> go parallel during TOS. By contrary, the –CH<sub>2</sub>– production rate with Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is decoupled from its CO conversion rate. As observed in figure 6 top, the former decreases faster with time than the CO conversion rate, suggesting the formation of products that lack –CH<sub>2</sub>– units.

Table 2 compares the CO conversion and the product selectivity for the catalysts under study at early stage of the reaction (5 h) and during steady-state conditions (TOS ≈ 24 h); CO<sub>2</sub>- and alcohol-free selectivity values for C<sub>1</sub>, C<sub>2-4</sub> and C<sub>5+</sub> families are reported. Hydrocarbons are the main products obtained with Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, especially with the latter catalyst. The formation of oxygenate products, more specifically alcohols, is detected with both bimetallic catalysts, but the selectivity towards oxygenated products is higher with Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Although the FTS is known to produce mainly hydrocarbons, the production of oxygenates with Co- and Ru-based catalysts during FTS has been reported by several groups[58,60–62].

**Table 2.** CO conversion, product selectivity and hydrocarbon selectivity for the catalysts under study at early stage of the reaction (5 hours) and at steady-state /24-26 hours).

	TOS	X <sub>co</sub>	Product selectivity (%)			Hydrocarbon selectivity (%)		
	h	(%)	CO <sub>2</sub>	Hydrocarbons	alcohols	C <sub>1</sub>	C <sub>2-4</sub>	C <sub>5</sub> <sup>+</sup>
Ru-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	4.9	12.3	58.0	30.3	30.7	59.2	10.1
	25	1.9	24.2	51.5	26.6	31.2	60.3	8.5
Ru-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	11.9	-	86.0	14.0	28.3	36.0	35.6
	26	7.3	-	87.4	12.6	33.3	35.9	30.9
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	7.0	--	91.2	8.8	22.7	34.4	42.9
	24	5.6	-	94.6	5.4	25.6	29.4	45.0

As observed in table 2, CO<sub>2</sub> is produced over the bimetallic Fe-containing catalyst, and its production increases with time on stream. The formation of CO<sub>2</sub> explains the observed decoupling between the production of -CH<sub>2</sub>- units and the CO conversion rate with the increasing TOS over Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Since Fe is the only active metal for the water gas shift reaction in these catalysts, the production of CO<sub>2</sub> is a clear indication that the surface of Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is becoming enriched in Fe during time on stream. Figure 7 shows the evolution of product selectivity with time-on-stream for all catalysts.



**Figure 7.** Evolution product selectivity during TOS; C<sub>1</sub>: methane, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>: hydrocarbons from 2 to 4 carbon atoms, C<sub>5</sub><sup>+</sup>: hydrocarbons with 5 or more carbon atoms C<sub>1</sub>OH: methanol, C<sub>2</sub>OH: ethanol, C<sub>3</sub><sup>+</sup>OH: alcohols with 3 or more carbon atoms and C<sub>ox</sub> total

oxygenates at steady –state. FTS conditions:  $H_2/CO=2$ , 250 °C, 15000  
 $mL_{\text{syngas}} \cdot g^{-1}_{\text{cat}} \cdot h^{-1}$ , 20 bar.

As observed in figure 7, the formation of hydrocarbons and oxygenated products remains roughly constant during TOS; however, the formation of  $CO_2$  with Ru–Fe increases during TOS from 8.4 to 36.2 % (total selectivity) suggesting that Fe segregation to the surface is taking place within the reactor during the FTS. The production of alcohols is higher with the bimetallic catalysts, especially with Ru–Fe/ $Al_2O_3$ . Amongst those, methanol and ethanol are the most abundant alcohols.

Although paraffins and the main products usually obtained with Ru-based catalysts, the formation of oxygenates with Ru based catalysts has been also reported over catalysts with small Ru particles, from 1.2 to 2.3 nm, in liquid phase FTS [58]. The lack of diffraction peaks for Ru crystallites, and the very high dispersion of Ru observed by XPS indicates that the size of the Ru crystallites in our catalysts is very small, probably below 3 nm. This feature is consistent with the production of oxygenates with the Ru catalysts used in our work. This is because the density of sites where oxygenates are preferably formed in small particles is higher than that of step-edge sites where hydrocarbons are formed [58].

The evolution of the catalytic performance of Ru–Fe/ $Al_2O_3$  can be explained by the presence/formation of different Fe phases and their evolution during the FTS, namely iron oxides, carbides and metallic iron [63–65]. Iron carbides, in particular the Hägg carbide, are responsible for the production of hydrocarbons [63,66,67], while the iron oxides are the active phase for the WGS/r-WGS reaction [68]. Thus, the presence of  $CO_2$  during the FTS indicates that metallic Fe in Ru–Fe become oxidized

during the FTS, thus catalyzing the WGS reaction. However, this may be not the only reason for the decreasing activity of Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during TOS and its significantly lower activity than the Ru monometallic catalyst at steady state. Fe migration to the surface of the metallic Ru particles was recently studied by Aitbekova et al. [69]. They observed that the *in situ* reduction of Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterodimer catalyst leads to the encapsulation of Ru particles within a FeO<sub>x</sub> phase, since the latter phase displays a more favorable surface energy than the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. Consequently, the bimetallic heterodimer catalysts evolve into a core@shell structure. A similar evolution can be expected for the Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in this work. The formation of a core@shell like structure, with the preferential segregation of an iron oxide phase covering the Ru particles would explain both the increasing CO<sub>2</sub> selectivity and the decreasing CO conversion rate with TOS.

#### 4. Conclusions

The reduction-deposition method is a suitable route to preparing bimetallic catalysts, Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru–Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, since it allows the formation of small Ru particles deposited at the surface of Co and Fe ones. Ru dispersion in these catalysts is in fact higher than Ru dispersion in a monometallic Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts synthesized by incipient wetness impregnation. All catalysts under study show high activity for the FTS. Among them, Ru–Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> displays the highest CO conversion, up to five times higher than that recorded with Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the first hours on stream, despite the lower Ru loading in the bimetallic catalysts. This observation indicates that the preparation of Ru–M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with other elements such as Co or Fe by reduction-deposition method is a suitable strategy to increase Ru surface concentration allowing a decrease

of Ru loading from Ru-based FTS catalysts without activity penalties. Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> also exhibits higher CO conversion and -CH<sub>2</sub>- production rates than Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during the first hours on stream. However, FTS activity decreases during time on stream reaching lower CO conversion than Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at steady state concomitantly with an increasing production of CO<sub>2</sub> due to a strong segregation of Fe to the surface from the Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Remarkably, both bimetallic catalysts, Ru-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> display a high production of oxygenates, mainly alcohols. This feature accounts to the small size of the Ru particles in the catalysts.

**Acknowledgement:** Project 202080E278 from CSIC is acknowledged for financial support.

**Funding:** This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

## References

- [1] Tijmensen MJA, Faaij APC, Hamelinck CN, van Hardeveld MRM. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* 2002;23:129–52.
- [2] van Steen E, Claeys M. Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process. *Chem Eng Technol* 2008;31:655–66. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800067>.
- [3] Henrich E, Dahmen N, Dinjus E. Cost estimate for biosynfuel production via biosyncrude gasification. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 2009;3:28–41.
- [4] Santos RG dos, Alencar AC. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:18114–32.



- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133>.
- [5] Fellenz NA, Bengoa JF, Cagnoli M V, Marchetti SG. Changes in the surface hydrophobicity degree of a MCM-41 used as iron support: a pathway to improve the activity and the olefins production in the Fischer–Tropsch synthesis. *J Porous Mater* 2017;24:1025–36. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0342-5>.
- [6] Air Transport Action G. Aviation/Benefits beyond Borders: Global Summary. Geneva, Switzerland: 2016.
- [7] Kennedy D, Combes B, Bellamy O. ICAO Environmental Report. Montreal, Quebec: 2010.
- [8] Daggett DL, Hendricks RC, Walther R, Corporan E. Alternate fuels for use in commercial aircraft. Cleveland, OH: 2008.
- [9] Blakey S, Rye L, Wilson CW. Aviation gas turbine alternative fuels: A review. *Proc Combust Inst* 2011;33:2863–85.
- [10] Jagtap SS. Evaluation of blended Fischer-Tropsch jet fuel feedstocks for minimizing human and environmental health impacts of aviation. AIAA Propuls. Energy 2019 Forum, Indianapolis, IN: American Institute of Aeronautics and Astronautics; 2019, p. 4412. <https://doi.org/10.2514/6.2019-4412>.
- [11] Maitlis PM, de Klerk A. Greener Fischer-Tropsch Processes: For Fuels and Feedstocks. Greener Fischer-Tropsch Process. Fuels Feed., John Wiley & Sons; 2013, p. 339–57.
- [12] Liuzzi D, Fernandez E, Perez S, Ipiñazar E, Arteché A, Fierro JLG, et al. Advances in membranes and membrane reactors for the Fischer-Tropsch synthesis process for biofuel production. *Rev Chem Eng* 2020;0. <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0067>.
- [13] Bepari S, Li X, Abrokwhah R, Mohammad N, Arslan M, Kuila D. Co-Ru catalysts with different composite oxide supports for

- Fischer–Tropsch studies in 3D-printed stainless steel microreactors. *Appl Catal A Gen* 2020;608:117838.
- [14] Torres Galvis HM, Bitter JH, Davidian T, Ruitenbeek M, Dugulan AI, de Jong KP. Iron Particle Size Effects for Direct Production of Lower Olefins from Synthesis Gas. *J Am Chem Soc* 2012;134:16207–15. <https://doi.org/10.1021/ja304958u>.
- [15] Xu X, Oosterbeek H, Bitter JH, de Jong KP, van Dillen AJ, Kuipers HPCE, et al. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *J Am Chem Soc* 2006;128:3956–64. <https://doi.org/10.1021/ja058282w>.
- [16] González-Carballo JM, Pérez-Alonso FJ, Ojeda M, García-García FJ, Fierro JLG, Rojas S. Evidences of two-regimes in the measurement of Ru particle size effect for co dissociation during fischer-tropsch synthesis. *ChemCatChem* 2014;6:2084–94. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402080>.
- [17] Barkhuizen D, Mabaso I, Viljoen E, Welker C, Claeys M, van Steen E, et al. Experimental approaches to the preparation of supported metal nanoparticles. *Pure Appl Chem* 2006;78:1759–69.
- [18] Carballo JMG, Yang J, Holmen A, García-Rodríguez S, Rojas S, Ojeda M, et al. Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer–Tropsch Synthesis. *J Catal* 2011;284:102–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.008>.
- [19] Carballo JMG, Finocchio E, García-Rodríguez S, Ojeda M, Fierro JLG, Busca G, et al. Insights into the deactivation and reactivation of Ru/TiO<sub>2</sub> during Fischer–Tropsch synthesis. *Catal Today* 2013;214:2–11.
- [20] González Carballo JM, Finocchio E, García S, Rojas S, Ojeda M, Busca G, et al. Support effects on the structure and performance of

- ruthenium catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis. *Catal Sci Technol* 2011;1:1013–23. <https://doi.org/10.1039/c1cy00136a>.
- [21] Liuzzi D, Pérez-Alonso FJ, García-García FJ, Calle-Vallejo F, Fierro JLG, Rojas S. Identifying the time-dependent predominance regimes of step and terrace sites for the Fischer-Tropsch synthesis on ruthenium based catalysts. *Catal Sci Technol* 2016;6:6495–503. <https://doi.org/10.1039/c6cy00476h>.
- [22] Díaz de León JN, Loera-Serna S, Zepeda TA, Domínguez D, Pawelec B, Venezia AM, et al. Noble metals supported on binary  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide as potential low-temperature water-gas shift catalysts. *Fuel* 2020;266. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117031>.
- [23] Iglesia E, Soled SL, Fiato RA, Via GH. Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. *J Catal* 1993;143:345–68. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1281>.
- [24] Parnian MJ, Najafabadi AT, Mortazavi Y, Khodadadi AA, Nazzari I. Ru promoted cobalt catalyst on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of different catalyst preparation method and Ru loadings on Fischer–Tropsch reaction and kinetics. *Appl Surf Sci* 2014;313:183–95.
- [25] Iida H, Sakamoto K, Takeuchi M, Igarashi A. Fischer Tropsch synthesis over Co/SiO<sub>2</sub> and Co-M (M: Ru, Re)/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by a high-temperature super-critical drying method. *Appl Catal A Gen* 2013;466:256–63.
- [26] Phienluphon R, Shi L, Sun J, Niu W, Lu P, Zhu P, et al. Ruthenium promoted cobalt catalysts prepared by an autocombustion method directly used for Fischer–Tropsch synthesis without further reduction. *Catal Sci Technol* 2014;4:3099–107.
- [27] Yao M, Yao N, Shao Y, Han Q, Ma C, Yuan C, et al. New insight

- into the activity of ZSM-5 supported Co and CoRu bifunctional Fischer–Tropsch synthesis catalyst. *Chem Eng J* 2014;239:408–15.
- [28] Wang S, Yin Q, Guo J, Ru B, Zhu L. Improved Fischer–Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts. *Fuel* 2013;108:597–603.
- [29] Bungmek W, Kongkinka P, Chotiwan S, Viravathana P. La-ZrO<sub>2</sub> and Ru-ZrO<sub>2</sub> Promoted Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. vol. 634, *Trans Tech Publ*; n.d., p. 551–4.
- [30] Ma W, Jacobs G, Keogh RA, Bukur DB, Davis BH. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl Catal A Gen* 2012;437:1–9.
- [31] Han Q, Yao N, Shi Y, Ma H, Li X. Improvement the promotional efficiency of Ru by controlling the position and distribution of RuO<sub>2</sub> precursors on CoRu/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Catal Commun* 2012;22:52–7.
- [32] Xiong H, Zhang Y, Liew K, Li J. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel Process Technol* 2009;90:237–46.
- [33] Gao S, Hong J, Xiao G, Chen S, Zhang Y, Li J. Evolution of cobalt species in glow discharge plasma prepared CoRu/SiO<sub>2</sub> catalysts with enhanced Fischer-Tropsch synthesis performance. *J Catal* 2019;374:246–56.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.039>.
- [34] Phaahlamohlaka TN, Dlamini MW, Mogodi MW, Kumi DO, Jewell LL, Billing DG, et al. A sinter resistant Co Fischer-Tropsch catalyst promoted with Ru and supported on titania encapsulated by mesoporous silica. *Appl Catal A Gen* 2018;552:129–37.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.12.015>.
- [35] Irandoust A, Haghtalab A. A Hybrid Reduction–Impregnation Method in Preparation of Co–Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis. *Catal Letters* 2017;147:2967–81. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2190-6>.
- [36] Kungurova OA, Khassin AA, Cherepanova S V, Saraev AA, Kaichev V V, Shtertser N V, et al.  $\delta$ -Alumina supported cobalt catalysts promoted by ruthenium for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl Catal A Gen* 2017;539:48–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.04.003>.
- [37] Vosoughi V, Dalai AK, Abatzoglou N, Hu Y. Performances of promoted cobalt catalysts supported on mesoporous alumina for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl Catal A Gen* 2017;547:155–63. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.032>.
- [38] Cook KM, Poudyal S, Miller JT, Bartholomew CH, Hecker WC. Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: Effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size. *Appl Catal A Gen* 2012;449:69–80.
- [39] Cook KM, Perez HD, Bartholomew CH, Hecker WC. Effect of promoter deposition order on platinum-, ruthenium-, or rhenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Appl Catal A Gen* 2014;482:275–86.
- [40] Amin M, Farzad B, Laleh S, Yahya Z. Fischer-Tropsch synthesis: Variation of Co/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst performance due to changing dispersion, reducibility, acidity and strong metal-support interaction by Ru, Zr and Ce promoters. *Int J Chem React Eng* 2018;16. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0070>.

- [41] Liu L, Yu M, Wang Q, Hou B, Jia L, Chen C, et al. Theoretically predicted surface morphology of FCC cobalt nanoparticles induced by Ru promoter. *Catal Sci Technol* 2020;10:187–95. <https://doi.org/10.1039/C9CY01892A>.
- [42] Zhang R, Liu H, Li Q, Wang B, Ling L, Li D. Insight into the role of the promoters Pt, Ru and B in inhibiting the deactivation of Co catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. *Appl Surf Sci* 2018;453:309–19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.047>.
- [43] Mosayebi A, Haghtalab A. The comprehensive kinetic modeling of the Fischer–Tropsch synthesis over Co@ Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core–shell structure catalyst. *Chem Eng J* 2015;259:191–204.
- [44] Calderone VR, Shiju NR, Curulla-Ferré D, Chambrey S, Khodakov A, Rose A, et al. De novo design of nanostructured iron-cobalt fischer-tropsch catalysts. *Angew Chemie - Int Ed* 2013;52:4397–401. <https://doi.org/10.1002/anie.201209799>.
- [45] Parnian MJ, Khodadadi AA, Najafabadi AT, Mortazavi Y. Preferential chemical vapor deposition of ruthenium on cobalt with highly enhanced activity and selectivity for Fischer–Tropsch synthesis. *Appl Catal A Gen* 2014;470:221–31.
- [46] Tavasoli A, Taghavi S. Performance enhancement of bimetallic Co-Ru/CNTs nano catalysts using microemulsion technique. *J Energy Chem* 2013;22:747–54. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60099-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60099-6).
- [47] Ribeiro ATS, Bezerra VVL, Bartolomeu RAC, Abreu CAM, Filho NML, Silva AOS, et al. Influence of sucrose addition and acid treatment of silica-supported Co-Ru catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel* 2018;231:157–64.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.064>.
- [48] Shariati J, Haghtalab A, Mosayebi A. Fischer–Tropsch synthesis using Co and Co-Ru bifunctional nanocatalyst supported on carbon nanotube prepared via chemical reduction method. *J Energy Chem* 2019;28:9–22.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.001>.
- [49] Alayat A, Echeverria E, McLlroy DN, McDonald AG. Enhancement of the catalytic performance of silica nanosprings (NS)-supported iron catalyst with copper, molybdenum, cobalt and ruthenium promoters for Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel Process Technol* 2018;177:89–100.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.020>.
- [50] Wang X, Fu X-P, Yu W-Z, Ma C, Jia C-J, Si R. Synthesis of a ceria-supported iron–ruthenium oxide catalyst and its structural transformation from subnanometer clusters to single atoms during the Fischer–Tropsch synthesis reaction. *Inorg Chem Front* 2017;4:2059–67.
- [51] Abrokwhah RY, Rahman MM, Deshmane VG, Kuila D. Effect of titania support on Fischer-Tropsch synthesis using cobalt, iron, and ruthenium catalysts in silicon-microchannel microreactor. *Mol Catal* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110566>.
- [52] Herranz T, Rojas S, Pérez-Alonso FJ, Ojeda M, Terreros P, Fierro JLG. Hydrogenation of carbon oxides over promoted Fe-Mn catalysts prepared by the microemulsion methodology. *Appl Catal A Gen* 2006;311:66–75.
- [53] Martínez A, Prieto G, Rollán J. Nanofibrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support for Co-based Fischer–Tropsch catalysts: pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance. *J Catal*

2009;263:292–305.

- [54] Moodley DJ, Saib AM, van de Loosdrecht J, Welker-Nieuwoudt CA, Sigwebela BH, Niemantsverdriet JW. The impact of cobalt aluminate formation on the deactivation of cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Catal Today* 2011;171:192–200.
- [55] Echeandia S, Pawelec B, Barrio VL, Arias PL, Cambra JF, Loricera C V, et al. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An approach to O-removal from bio-oils. *Fuel* 2014;117:1061–73. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.011>.
- [56] Cornaro U, Rossini S, Montanari T, Finocchio E, Busca G. K-doping of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> low temperature Fischer–Tropsch catalysts. *Catal Today* 2012;197:101–8.
- [57] Pfnür H, Menzel D, Hoffmann FM, Ortega A, Bradshaw AM. High resolution vibrational spectroscopy of CO on Ru(001): The importance of lateral interactions. *Surf Sci* 1980;93:431–52. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90275-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90275-7).
- [58] Quek X-Y, Pestman R, van Santen RA, Hensen EJM. Structure sensitivity in the ruthenium nanoparticle catalyzed aqueous-phase Fischer–Tropsch reaction. *Catal Sci Technol* 2014;4:3510–23.
- [59] Németh M, Somodi F, Horváth A. Interaction between CO and a Coke-Resistant NiIn/SiO<sub>2</sub> Methane Dry Reforming Catalyst: A DRIFTS and CO Pulse Study. *J Phys Chem C* 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06839>.
- [60] Comazzi A, Pirola C, Di Michele A, Compagnoni M, Galli F, Rossetti I, et al. Flame Spray Pyrolysis as fine preparation technique for stable Co and Co/Ru based catalysts for FT process. *Appl Catal A Gen* 2016;520:92–8.



- <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.010>.
- [61] Das T, Deo G. Effects of metal loading and support for supported cobalt catalyst. *Catal Today* 2012;198:116–24. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.028>.
- [62] Graham UM, Jacobs G, Gnanamani MK, Lipka SM, Shafer WD, Swartz CR, et al. Fischer–Tropsch Synthesis: Higher Oxygenate Selectivity of Cobalt Catalysts Supported on Hydrothermal Carbons. *ACS Catal* 2014;4:1662–72.
- [63] Pérez-Alonso FJ, Herranz T, Rojas S, Ojeda M, López Granados M, Terreros P, et al. Evolution of the bulk structure and surface species on Fe–Ce catalysts during the Fischer–Tropsch synthesis. *Green Chem* 2007;9:663–70. <https://doi.org/10.1039/B614139K>.
- [64] Pérez De Berti IO, Bengoa JF, Stewart SJ, Cagnoli M V., Pecchi G, Marchetti SG. Effect of activation atmosphere in the Fischer–Tropsch Synthesis using a “quasi-model” catalyst of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles supported on SBA-15. *J. Catal.*, vol. 335, 2016, p. 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.004>.
- [65] Russo M, La Parola V, Testa ML, Pantaleo G, Venezia AM, Gupta RK, et al. Structural insight in TiO<sub>2</sub> supported CoFe catalysts for Fischer–Tropsch synthesis at ambient pressure. *Appl Catal A Gen* 2020;600. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117621>.
- [66] Wang P, Chen W, Chiang F-K, Dugulan AI, Song Y, Pestman R, et al. Synthesis of stable and low-CO<sub>2</sub> selective  $\epsilon$ -iron carbide Fischer-Tropsch catalysts. *Sci Adv* 2018;4:eaau2947.
- [67] Herranz T, Rojas S, Pérez-Alonso FJ, Ojeda M, Terreros P, Fierro JLG. Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas. *J Catal* 2006;243:199–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.012>.

- [68] Visconti CG, Martinelli M, Falbo L, Infantes-Molina A, Lietti L, Forzatti P, et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst. *Appl Catal B Environ* 2017;200:530–42.
- [69] Aitbekova A, Goodman ED, Wu L, Boubnov A, Hoffman AS, Genc A, et al. Engineering of Ruthenium–Iron Oxide Colloidal Heterostructures: Improved Yields in CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Hydrocarbons. *Angew Chemie - Int Ed* 2019;58:17451–7. <https://doi.org/10.1002/anie.201910579>.

# Catalytic membrane reactor for the production of biofuels

*D. Liuzzi, F. Pérez Alonso, J.L.G. Fierro, S. Rojas, F.L. Van Wijk, I. Roghair, M. van S. Annaland, E. Fernandez, J.L.J.L. Viviente, D.A.P. Tanaka, Catal. Today. 268 (2016) 37–45.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.014>.*

---



## Catalytic membrane reactor for the production of biofuels



Dalia Liuzzi<sup>a</sup>, Francisco José Pérez-Alonso<sup>a,\*</sup>, José Luis G. Fierro<sup>a</sup>, Sergio Rojas<sup>a,\*\*</sup>, Frank L. van Wijk<sup>b</sup>, Ivo Roghair<sup>b</sup>, Martin van Sint Annaland<sup>b</sup>, Ekain Fernandez<sup>b,c</sup>, Jose Luis Viviente<sup>c</sup>, D.A. Pacheco Tanaka<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Grupo de química y energías sostenibles, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Marie Curie, 2, Madrid, 28049 Spain

<sup>b</sup> Eindhoven University of Technology, Department of Chemical Engineering and Chemistry, Chemical Process Intensification group, P.O. Box 513, Eindhoven, 5600 MB The Netherlands

<sup>c</sup> TECNALIA, Energy and Environment Division, Mikeletegi Pasealekua 2, San Sebastian-Donostia, 20009 Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 4 September 2015

Received in revised form 3 November 2015

Accepted 4 November 2015

Available online 12 December 2015

#### Keywords:

Biofuels

Membrane Reactors

Fischer Tropsch

Hydrogen

Ruthenium

1D model

### ABSTRACT

The H<sub>2</sub>-distributed feeding concept using Pd/Ag-based membranes and an Ru-based catalyst in a Packed Bed Membrane Reactor (H<sub>2</sub>-PBMR) for the synthesis of biofuels via the so-called Fischer–Tropsch Synthesis has been demonstrated. The most successful approach resulted when H<sub>2</sub>-poor syngas (H<sub>2</sub>/CO = 1) typically obtained from the gasification of biomass was fed directly through the reaction chamber, i.e., to the catalyst bed, whereas the H<sub>2</sub> needed to reach the proper stoichiometry for the FTS (H<sub>2</sub>/CO = 2) was admitted, and properly distributed, into the catalyst bed through the Pd/Ag-based membrane by flowing H<sub>2</sub>/He mixtures at the retentate side of the membrane. Under the optimum reaction conditions, the CO conversion measured with the H<sub>2</sub>-distributed feeding concept is lower than that obtained in a conventional Packed Bed Reactor with H<sub>2</sub>/CO = 2 (37.9 vs 50.7%), but significantly higher than that obtained in a conventional reactor with H<sub>2</sub>/CO = 1 (14.1%). Remarkably, the productivity towards high-molecular hydrocarbons increases by almost 70% and the methane production decreases by one order of magnitude when using the H<sub>2</sub>-distributed feeding concept in a Packed Bed Membrane Reactor.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The Fischer–Tropsch Synthesis (FTS) is a well-established technology for the production of synthetic fuels and chemicals from syngas obtained from natural gas or coal [1]. The overall process comprises the transformation of natural gas or coal into syngas, a mixture of H<sub>2</sub> and CO with different stoichiometries, depending on the source and reaction conditions, which is further transformed into hydrocarbons in the presence of a catalyst via the FTS. These processes are known as coal to liquids (CTL) or gas to liquid (GTL processes). In recent times, the possibility of obtaining syngas via biomass gasification has encouraged the interest in the FTS as a route for obtaining second-generation biofuels via the so-called BTL (biomass to liquid) process [2,3]. Industrial FTS plants are based on Fe- or Co-based catalysts producing mainly short olefins and gasoline or paraffinic waxes, respectively [4]. The scale of the CTL and

GTL plants is a key factor in the economy of the overall processes. In fact, in order to be competitive, modern GTL plants are very large. For instance, it is reported that Shell's Pearl GTL plant in Qatar has the capacity of producing up to 260,000 barrels of GTL products and natural gas liquids per day treating 1.6 billion cubic feet per day of gas. However, it is highly unlikely that biomass could supply syngas at similar high rates as natural gas. As a consequence, it is expected that the scale of BTL plants have to be significantly smaller than that of CTL or GTL plants. Thus, in order to be competitive, it is necessary to increase the per-pass production of HC from syngas by developing more efficient processes and improving the catalysts to produce the desired hydrocarbon fraction. It is well known that Ru-based catalysts exhibit remarkably higher intrinsic activities than Fe or Co catalysts [4]. Moreover, they can operate in the presence of high partial pressures of water (the main co-product of the FTS reaction) and other oxygenate-containing atmospheres that have triggered the interest in Ru-based catalysts for FTS [5–9].

The FTS results in the formation of a pool of heteroatom-free linear paraffinic hydrocarbons ranging from CH<sub>4</sub> to waxes of 50 plus carbon atoms. The high molecular weight hydrocarbons are reformed downstream into the desired product family, mostly diesel or jet fuel fractions. Hydrocarbon formation in the FT reaction

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 585 4632.

\*\* Corresponding author. Tel.: +34 91 585 4632.

E-mail addresses: [fperez@icp.csic.es](mailto:fperez@icp.csic.es) (F.J. Pérez-Alonso), [srojas@icp.csic.es](mailto:srojas@icp.csic.es) (S. Rojas).

is very similar to polymerization kinetics in which hydrocarbons are formed by the addition of monomers of activated  $C_1$  groups to the end of an absorbed growing hydrocarbon chain [10]. Due to this polymerization kinetics, there will always be a range of hydrocarbon products  $C_{1+}$  whose selectivity can be described by the Anderson, Schulz, Flory (ASF) distribution. The chain growth possibility, the  $\alpha$  value (which ranges between 0 and 1) is commonly used to describe the product distribution of the FTS. The higher the  $\alpha$  value, the higher the fraction of high molecular weight products.

The FTS product distribution can be controlled, at least to some extent, by the adequate use of the catalyst and reaction conditions (pressure, temperature,  $H_2/CO$  ratio and Gas Hourly Space Velocity, GHSV) [10]. The use of membrane reactors offers the possibility of increasing process intensification, while increasing the reaction conversion and the selectivity towards the desired product fraction. However, studies about catalytic membrane reactors for the FTS are scarce, especially experimental studies. Most of these studies are based on  $H_2O$ -separation membranes in order to shift the equilibrium ( $H_2 + CO \rightarrow -CH_2- + H_2O$ ) to the formation of hydrocarbons. However, the results obtained show no benefits as compared to those reported in a Packed Bed Reactor (PBR), mostly because the membranes did not show sufficient selectivity for water removal under FTS conditions [11].

Membranes as reactant distributor along the reactor axis have been proposed to control the activity and product selectivity, since they depend significantly on the  $H_2/CO$  ratio. Thus, the concept of distributed feeding of  $H_2$  can be used to enhance the selectivity to long-chain products, since the  $H_2/CO$  ratio remains constant along the reactor axis [12]. Leonard et al. [13,14] and Guillou et al. [15] presented a conceptual study on distributed feeding of  $H_2$  along the reactor axis. The membrane was either inert ( $\gamma-Al_2O_3$  on  $\alpha-Al_2O_3$ ) or coated with a ZSM-5 zeolite layer. The distribution of  $H_2$  into a  $CO$  feed stream lead to low  $H_2/CO$ -ratios in the catalytic bed and as a consequence to lower conversions along with higher  $C_{10+}$  hydrocarbon yield and lower methane selectivity. In addition, low  $H_2/CO$  ratios could result in a higher formation of coke and/or high molecular weight hydrocarbons that remain adsorbed on the catalyst surface thus deactivating the catalyst. The application of the ZSM-5 membrane also altered the product distribution by secondary reactions at the acidic sites of the zeolite, resulting in higher yields of short-chain hydrocarbons. These results show a promising alternative to convert biomass-derived  $H_2$ -poor syngas into valuable hydrocarbons.

Recently, some works have modeled the use of membrane reactors for the FTS. Rahimpour et al. proposed a 1D heterogeneous model of the FTS reactor using Fe-based catalysts in which a fixed bed reactor is combined with a membrane-assisted fluidized bed reactor. The results obtained by the model showed an enhancement in the gasoline yield, a main decrease in  $CO_2$  formation and a favorable temperature profile compared with a conventional fixed bed reactor [16].

More recently, Ghareghashi et al. [17] reported a simulation of the use of two consecutive reactors: a catalytic fixed bed reactor for the oxidative coupling of methane (OCM) and a fixed bed membrane FTS reactor using a Pd/Ag based  $H_2$  perm-selective membrane and an Fe-based catalyst. The study concluded that the concept of a membrane FTS reactor together with OCM feed is an interesting method for increasing  $C_{5+}$  and decreasing undesired products such as  $CO_2$  and methane.

In addition, Nouryzaheh et al. modeled the  $H_2$  and gasoline production in a heat exchanger reactor [18] called Thermally Coupled Recuperative Reactor which is composed of two concentric tubular fixed bed reactors. In this interesting concept, the exothermic reaction (FTS) generates heat that is transferred to the endothermic side (outer side) where the dehydrogenation of cyclohexane to produce  $H_2$  takes place. The  $H_2$  produced is fed along the FTS reactor

through a Pd/Ag perm-selective membrane. According to the model results, this configuration offered some important improvements compared with the conventional FTS, thus increasing the gasoline yield.

In summary, some experimental results and especially some recent modeling studies indicate that the use of the so-called  $H_2$ -distributed feeding concept in FTS by using membrane reactors could have a beneficial effect enhancing the selectivity towards high molecular weight hydrocarbons while decreasing the selectivity to undesired methane and/or  $CO_2$ . Moreover, the use of Pd/Ag membranes have recently received great interest due to their unique properties for the separation of  $H_2$ , high permeability and selectivity to  $H_2$  [19,20]. These improved properties could help to implement the use of  $H_2$ -distributed feeding concept in a membrane reactor applied to the FTS.

To the best of our knowledge, there are no experimental works about the use of the  $H_2$ -distributed feeding concept with membrane reactors for FTS using Pd/Ag membranes.

In this paper, we show the beneficial effect of using Pd/Ag membranes for  $H_2$ -distributed feeding in a Packed Bed Membrane Reactor (PBMR) compared to a conventional Packed Bed Reactor (PBR) for FTS with a Ru-based catalyst.  $H_2$ -poor syngas ( $H_2/CO=1$ ), which is the typical value of the syngas obtained by gasification of biomass [21], was fed to the reaction chamber (inner side of the membrane) and the  $H_2$  needed to reach the desired FTS stoichiometry ( $H_2/CO=2$ ) was admitted (and properly distributed) into the reaction chamber through the Pd/Ag-based membrane resulting in an enhancement of the productivity of high molecular weight hydrocarbons. The experimental study is supported by model simulations.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of the B-Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst

B-doped Ru/TiO<sub>2</sub> (3 wt% Ru; B:Ru 1:1 at), RuB1Ti was used as the FTS catalyst. The catalyst was prepared by sequential impregnation of TiO<sub>2</sub> (P25) with water solutions of RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. A solution of the Ru precursor was added to TiO<sub>2</sub> by incipient wetness impregnation with a 0.09-M aqueous solution of Ru precursor and dried overnight. The solid recovered was calcined in static air at 450 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) for 3 h. The resulting solid (Ru/TiO<sub>2</sub>) was impregnated with aqueous solution with the adequate amount of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> to obtain a B/Ru atomic ratio of 1, dried at room temperature and calcined again in static air at 450 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) for 3 h.

### 2.2. Catalyst characterization

X-ray diffractograms were collected on a Seifert 3000 powder diffractometer operating with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.15418$  nm) generated at 40 kV and 40 mA. Scans were recorded at 0.02 °s<sup>-1</sup> for  $2\theta$  values between 10° and 90°.  $H_2$  temperature-programmed reduction ( $H_2$ -TPR) analysis of the catalyst was carried out with a Micromeritics instrument using a U-shaped quartz reactor. Prior to the reduction experiment, the catalyst was flushed with a He stream at 373 K for 30 min and then cooled down to room temperature. TPR profiles were obtained by heating the sample under a 10%  $H_2$ /Ar flow (50 mL min<sup>-1</sup>) from 303 to 1173 K (10 K min<sup>-1</sup>).

### 2.3. Preparation of Pd/Ag-supported membranes

A 15-cm long alumina tube with an outside pore size of 100 nm and 10/7 mm o.d/i.d. was used as membrane support (provided by Rauschert Kloster Veilsdorf), both ends were glazed leaving 60 mm of porous part in the middle of the membrane. A thin Pd-Ag layer ( $\sim 4 \mu\text{m}$  thick and silver content of  $\sim 23$ –27%) was deposited on the

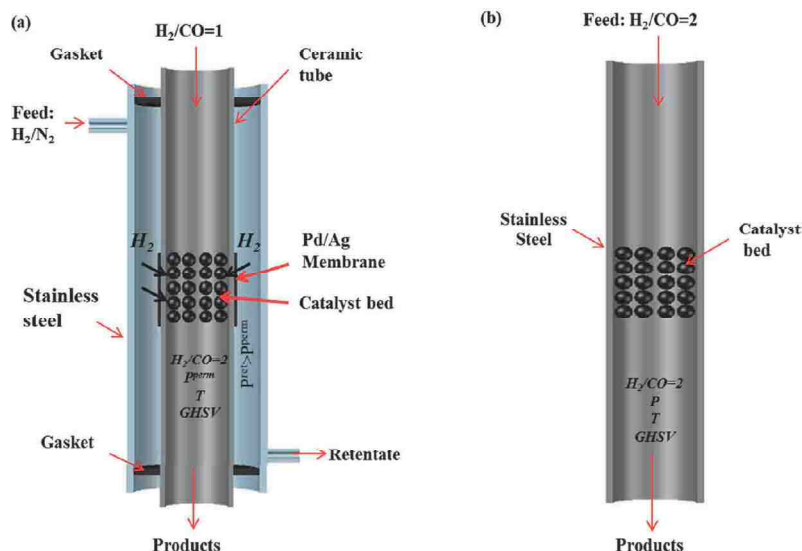


Fig. 1. (a) Scheme of the membrane reactor for  $H_2$  distributed feeding ( $H_2$ -PBMR); (b) scheme of traditional PBR.

porous alumina tube first by simultaneous Pd and Ag electroless plating (containing 13–15% of Ag) [20] in order to increase the amount of Ag to avoid fragilization, more Ag was deposited by PVD magnetron sputtering (CemeCon CC800/8) using an Ag target with similar conditions of deposition as reported before [22]. After the deposition of the Ag layer, the membrane layer was annealed at 823 K for 4 h under a 10%  $H_2$ /90%  $N_2$  gas mixture. Similar Pd–Ag membranes ( $\approx 3.2\text{--}\mu\text{m}$  thick and silver content of  $\sim 13\text{--}15\%$ ) showed a  $H_2$  permeance of  $0.0025\text{ mol m}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{ Pa}^{-0.5}$  at 587 K when feeding pure  $H_2$  [20].

#### 2.4. Catalytic activity tests

Catalytic tests in a Packed Bed Reactor (PBR) and in a Packed Bed Membrane Reactor (PBMR) were conducted at temperatures of 523 and 553 K,  $P = 1.0\text{ MPa}$  and  $GHSV = 7500\text{ mL}_{\text{syngas}}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$ . In the PBMR configuration, the catalyst was placed inside of the alumina membrane assuring that its location coincides with that of the Pd–Ag layer. With this configuration, it would be expected that  $H_2$  permeated from the outer layer of the membrane would only be distributed along the catalytic area in the reactor. Prior to the catalytic tests, the catalyst was activated *in situ* by flowing  $H_2$  at 523 K for 60 min to ensure the formation of the active phase for the FTS. In the PBR, syngas ( $H_2/\text{CO} = 2$ ) is fed to the catalytic chamber. However, in the PBMR,  $\text{CO}$  and  $H_2$  are fed to the catalytic bed through the catalytic chamber ( $\text{CO}$ ) and through the membrane side ( $H_2$ ) so that the overall ratio  $H_2/\text{CO} = 2$  is achieved. For this purpose, the  $H_2$  permeation through the membrane was measured by flowing  $H_2$  and  $\text{CO}$  through the retentate and the permeate sides of the membrane, respectively (see Fig. 1).

The analysis of the reaction products was done with an in-line GC equipped with FID and TCD detectors equipped with a cryogenic unit.

### 3. Modeling

#### 3.1. Model description

A state-of-the-art pseudo-homogeneous 1D reactor model is employed for simulations of the multi-compartment packed bed

and packed bed membrane reactor. The model solves the mass and energy balances of all the compartments simultaneously. In the mass balances accumulation (left-hand side), convection, axial dispersion and heterogeneously catalyzed chemical reactions and a membrane source/sink term, respectively, on the right-hand side has been accounted for:

$$\frac{\partial \varepsilon_g \rho_g \omega_i}{\partial t} = -\frac{\partial \varepsilon_g \rho_g u_g \omega_i}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_g D_{ax} \frac{\partial \omega_i}{\partial z} \right) + n_i a_s + \varphi''_{m,i} a_m$$

The equations are solved using Danckwerts inlet boundary conditions and free-flow outlet conditions:

$$-D_{ax} \rho_g \frac{\partial \omega_i}{\partial z} \Big|_{z=0} + \varepsilon_g \rho_g u_g \omega_i \Big|_{z=0} = \varphi''_{inlet,i} \frac{\partial \omega_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0$$

The energy balance is formulated in a similar fashion, with an additional term for heat exchange via the confining wall.

$$\varepsilon_g \rho_g C_{p,g} \frac{\partial T}{\partial t} = -\varepsilon_g \rho_g C_{p,g} u_g \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_{g,eff} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sum_{i=1}^N n_i a_s H_i + \sum_{i=1}^N \varphi''_{m,i} a_m H_i + a_{b \rightarrow w} a_w (T - T_{\infty})$$

with similar Danckwerts inlet and free-flow outlet conditions:

$$-\lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} + \varepsilon_g \rho_g C_{p,g} u_g T \Big|_{z=0} = \sum_{i=1}^N H_i \varphi''_{inlet,i} \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0$$

Mass conservation was enforced via the total continuity equation:

$$\varepsilon_g \frac{\partial \rho_g}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_g u_g}{\partial z} - \varphi''_{m,tot} a_m \text{ with } a_m = \frac{4d_i}{d_o^2 - d_i^2}$$

where,  $d_o$  and  $d_i$  represent the outer and inner diameter, respectively, while the pressure drop over the catalyst bed was computed using the differential Ergun equation.

The multi-compartment layout is used to describe the different parts of the Packed Bed Membrane Reactor (PBMR), i.e., the reactor tube (compartment 1) and the membrane tube (compartment

**Table 1**  
Experimentally determined membrane parameters for the used Pd/Ag membrane, which were set in the numerical model.

Parameter	Value	Unit
$Q_{Pd,0}$	$6.135 \times 10^{-8}$	$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-n}$
$E_{act,pd}$	7.799	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\delta$	$4.8 \times 10^{-6}$	m
$n$	0.5	

2). Exchange of hydrogen between the two compartments via the Pd–Ag perm-selective membrane is described with Sieverts' law:

$$J_{H_2} = \frac{Q_{Pd}}{\delta} \left( p_{H_2,tube}^n - p_{H_2,shell}^n \right) \text{ with } Q_{Pd} = Q_{Pd,0} \exp \left( -\frac{E_{act,Pd}}{RT} \right)$$

where, the parameters were fitted to permeance data obtained from dedicated experiments (see Table 1).

The FTS reaction kinetics have been based on the reaction scheme proposed by Visconti et al. [23–25] for Co-based catalysts (listed in Table 2), but with modified kinetic parameters for the Ru-based catalyst used in this work.

The reaction rate constant in reaction 1 and 2a is modeled using a modified Arrhenius equation:

$$k = k_0 \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{503} \right) \right]$$

The implementation of the kinetic scheme was verified by comparing simulations to results published in the works by Visconti and coworkers, which gave satisfactory results. The Ru-B/TiO<sub>2</sub>-based catalyst was modeled by changing the kinetic rate parameters and activation energies, so that simulation results would closely match the experimental kinetic results. This fitting procedure was performed by manually fitting the most important kinetic rate parameters to match experimental and simulated conversion and selectivities using a base case of  $P=20$  bar,  $T=523$  K,  $GHSV = 10,000$  mL/g<sub>cat</sub>/h and a H<sub>2</sub>/CO ratio of 2. Comparison with experiments at different temperatures indicated a required change in the activation energies of kinetic rate equations 1 and 2a (Table 2). Table 3 gives the newly fitted parameters for the Ru-B/TiO<sub>2</sub>-based catalyst, along with those provided by Visconti [23] for their Co-based catalyst. Table 4 shows the results of a comparison of the quality of the fit between the Ru-B/TiO<sub>2</sub> experiments and simulations.

**Table 2**  
Elementary reactions and kinetic rate expressions for FTS on Co-based catalysts, as used in the numerical model reported in [23]. Here, P and Q indicate generic linear paraffin and olefins, respectively, and  $\theta$  indicates the fraction of free catalytic sites, while  $\cdot$  indicates a single free catalytic site.

Step	Elementary reaction	Equilibrium/kinetic expression	Notes
1.	$H_2 + 2\cdot \rightleftharpoons 2H\cdot$	$r_{H_2} = k_{H_2} P_{H_2} \theta^2 \theta_{H\cdot}^{-1}$	Reaction 2a is rate-limiting, followed by reactions 2b–2f
2a.	$CO + \cdot \rightleftharpoons CO\cdot$	$r_M = k_M P_{CO} \theta$	
2b.	$CO\cdot + \cdot \rightleftharpoons C\cdot + O\cdot$		
2c.	$C\cdot + H\cdot \rightarrow CH\cdot + \cdot$		
2d.	$CH\cdot + H\cdot \rightarrow CH_2\cdot + \cdot$		$n: 1 \rightarrow 49$
2e.	$O\cdot + H\cdot \rightarrow OH\cdot + \cdot$		
2f.	$OH\cdot + H\cdot \rightarrow H_2O + 2\cdot$		
3.	$CH_2\cdot + H\cdot \rightarrow CH_3\cdot + \cdot$	$r_{IN} = k_{IN} \theta_{CH_2\cdot} \theta_{H\cdot}$	
4.	$CH_3\cdot + H\cdot \rightarrow CH_4 + 2\cdot$	$r_{CH_4} = k_{CH_4} \theta_{CH_3\cdot} \theta_{H\cdot}$	$n: 2 \rightarrow 50$
5.	$R_n\cdot + CH_2\cdot \rightarrow R_{n+1}\cdot + \cdot$	$r_{C,n} = k_C \theta_{R_n\cdot} \theta_{CH_2\cdot}$	
6.	$R_n\cdot + H\cdot \rightarrow P_n + 2\cdot$	$r_{P,n} = k_{Pn} \theta_{R_n\cdot} \theta_{H\cdot}$	
7.	$R_n\cdot \rightleftharpoons Q_n + H\cdot$	$-k_{Qn,ss} X_{Qn} \theta_{H\cdot}$	
8.	$R_2\cdot \rightleftharpoons Q_2 + H\cdot$	$r_{Q_2} = k_{Q_2,dx} \theta_{R_2\cdot} - k_{Q_2,ss} X_{Q_2} \theta_{H\cdot}$	$n: 3 \rightarrow 50$

**Table 3**  
Values of the fitted kinetic parameters for the Ru-B/TiO<sub>2</sub> catalyst and the original Co-based values from reference [23].

Parameter	Value		Unit
	Fit Ru-B/TiO <sub>2</sub>	Co-based	
$k_{H_2,0}$	$1.14 \times 10^{-04}$	$3.77 \times 10^{-05}$	$\text{mmol s}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1}$
$E_{a,H_2}$	71.51	267.3	$\text{kJ mol}^{-1}$
$k_{M,0}$	$4.11 \times 10^{-03}$	$1.36 \times 10^{-03}$	$\text{mmol s}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1}$
$E_{a,M}$	37.986	177.44	$\text{kJ mol}^{-1}$
$k_{IN}$	1.01	0.334	$\text{mmol s}^{-1} \text{g}^{-1}$
$k_{CH_4}$	9.74	1.61	$\text{mmol s}^{-1} \text{g}^{-1}$
$k_G$	0.513	0.226	$\text{mmol s}^{-1} \text{g}^{-1}$
$k_{Pn}$	0.948	0.132	$\text{mmol s}^{-1} \text{g}^{-1}$
$k_{Qn,dx}$	0.182	$5.54 \times 10^{-03}$	$\text{mmol s}^{-1} \text{g}^{-1}$
$k_{Qn,ss}$	8.24	3.63	$\text{mmol s}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1}$
$k_{Q_2,ss}$	402	164	$\text{mmol s}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1}$

**Table 4**  
Comparison of model and experimental results using the fitted kinetic parameters. The selectivity (S), olefin over paraffin ratio (Q/P) and CO conversion (X) were used as indicators for the quality of the fitting.

Indicator	Experimental results	Model results	RMS deviation
$S(C_1)$	0.16	0.1469	0.0131
$S(C_2-C_5)$	0.21	0.2375	0.0275
$S(C_5+)$	0.64	0.6156	0.0244
$Q/P(C_2-C_5)$	0.9	0.9374	0.0374
$Q/P(C_6-C_{10})$	0.6	0.6621	0.0621
X	0.37	0.3486	0.0214

## 4. Results

### 4.1. Catalyst characterization

Fig. 2a shows the X-ray diffractograms of the B-Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst. The diffractogram of the TiO<sub>2</sub> is shown for comparison. As observed, both diffractograms show identical diffraction lines characteristic for the rutile and anatase phases of TiO<sub>2</sub>. Diffraction lines indicative of Ru or B phases are not observed, indicating that Ru is well dispersed onto the TiO<sub>2</sub> support. Fig. 2b shows the H<sub>2</sub> consumption profile vs temperature for B-Ru/TiO<sub>2</sub>. A single peak centered at ca. 450 K is observed indicating a good dispersion of the Ru particles onto TiO<sub>2</sub>.

### 4.2. Pd/Ag membranes: effect of CO on H<sub>2</sub> flux permeated

Prior to the FTS tests in the PBMR configuration, the H<sub>2</sub> flux through the membrane and the effect of the presence of CO on the H<sub>2</sub> permeation through the Pd/Ag membranes was studied. To conduct these experiments, the volume of inert material (SiC) sufficient

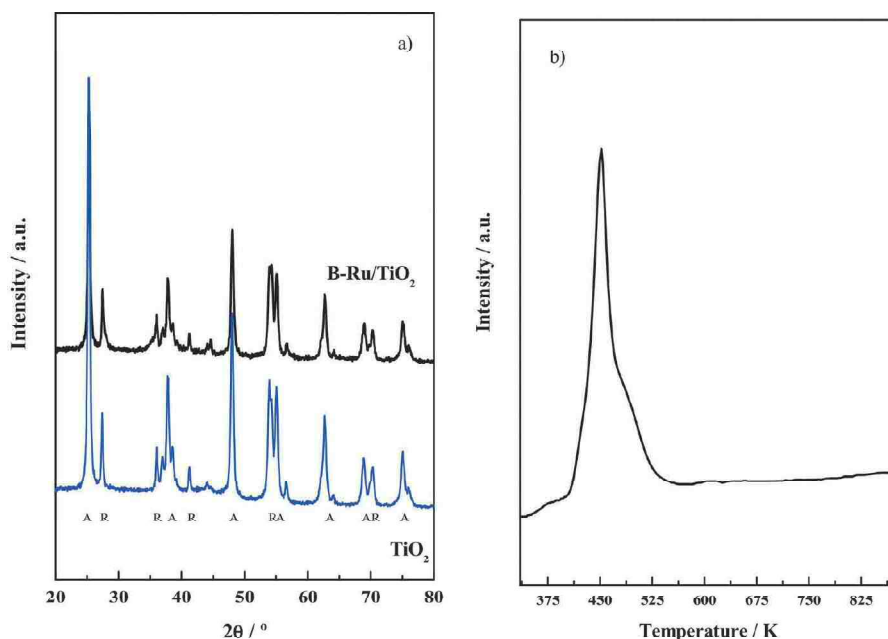


Fig. 2. (a) X-ray diffractograms for B-Ru/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. The anatase (A) and rutile (R) phases of TiO<sub>2</sub> are indicated. (b) H<sub>2</sub>-consumption profile of B-Ru/TiO<sub>2</sub>.

to fill the length of the membrane was placed inside the membrane and the temperature of reactor was raised to 553 K under He flow (170 mL min<sup>-1</sup>). Once this temperature was reached, the He total pressure at the outer side of the membrane was set between 0.1 and 0.3 MPa, while the inner side of the membrane was maintained at atmospheric pressure. The He flux permeated through the Pd/Ag membrane (or sealing) was less than 2% of the total He flow within the entire pressure range under study. In a following step, the H<sub>2</sub> permeation was measured at 553 K using 103 mL min<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub> and a constant flow rate of 75.6 mL min<sup>-1</sup> of He at 0.1 MPa at the inner part of the membrane. In order to study the effect of CO on the H<sub>2</sub> permeation rate, the experiments were also conducted by flowing CO/N<sub>2</sub> (80/20) 75.6 mL min<sup>-1</sup> instead of He at the inner part of the membrane. The H<sub>2</sub> pressure at the outer side of the membrane ranged between 0.1 and 0.3 MPa in all cases. The results are shown in Fig. 3. The difference of H<sub>2</sub> partial pressure was calculated by assuming that the H<sub>2</sub> pressure inside the membrane was zero.

The results shown in Fig. 3 clearly indicate that the permeability of the Pd/Ag membrane decreases when CO is fed through the inner side of the membrane. This is caused by the stronger adsorption of CO compared to H<sub>2</sub> onto the Pd atoms, thus decreasing the H<sub>2</sub> permeation. However, this poisoning effect is not complete, and the presence of CO does not lead to complete deactivation of the membrane permeation at the temperatures and pressures used in this study, and still a quite high H<sub>2</sub> permeation is observed even with a CO/N<sub>2</sub> flux at the inner side of the membrane. Thus, it can be concluded that it is possible to obtain sufficient H<sub>2</sub> permeation under FTS conditions by using Pd/Ag membranes.

#### 4.3. FTS activity tests: PBMR vs PBR

Pd membranes are typically designed to work at temperatures above 573 K, whilst the reaction of Fischer–Tropsch with a Ru-based catalyst like the one used in this work is usually carried out at temperatures between 488 K and 523 K. At these low temperatures, Pd membranes suffer from the so-called “embrittlement” effect, which

is a metal degradation process due to the coexistence of the hybrids H<sub>2</sub>–Pd ( $\alpha$ – $\beta$ ) in the membrane [26]. Pd/Ag membranes are more resistant to embrittlement; however, due to the high pressure of H<sub>2</sub> in the reaction and higher H<sub>2</sub> permeation at higher temperatures, temperatures above 523 K were selected. As a consequence, it can be anticipated that a mismatch between the optimum reaction conditions for the FTS and the optimum working conditions of the membranes exists that could limit the implementation of PBMR for FTS. Therefore, operation conditions must be chosen as a compromise between the optimal ones for the FTS and for H<sub>2</sub> permeation, or further optimization of the catalyst and/or membrane needs to be pursued.

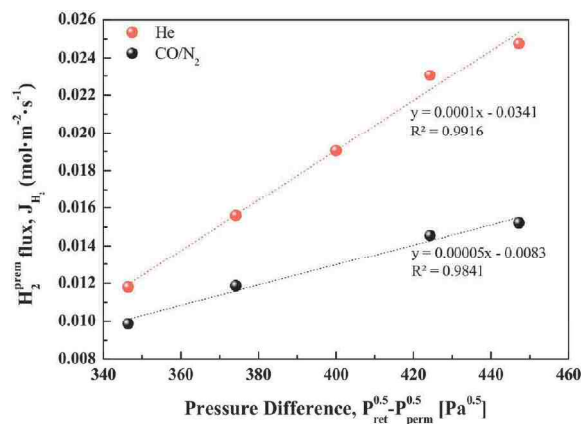


Fig. 3. H<sub>2</sub> flux of Pd/Ag membrane at 553 K (H<sub>2</sub> fed 103.2 mL/min) vs pressure difference feeding He (red) and CO/N<sub>2</sub> (black) inside the membrane. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).



In a first approach, the H<sub>2</sub>-PBMR FTS tests were conducted at 523 K with a feed composition of H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub> = 46/46/8 to the inner compartment. Note that the H<sub>2</sub>/CO ratio is equal to 1, similar to the one obtained from biomass gasification, but lower than the stoichiometric H<sub>2</sub>/CO ratio for the FTS. To compensate the lack of H<sub>2</sub> (with respect to the stoichiometric FTS value), H<sub>2</sub> is permeated homogeneously through the outer side of the membrane (along the whole length of the membrane) by flowing a mixture of H<sub>2</sub>/He to the outer side of the membrane. In this approach, the membrane is used to supply (and to distribute H<sub>2</sub> homogeneously throughout the entire length of the membrane, *i.e.*, through the catalyst bed) the extra H<sub>2</sub> needed to achieve the stoichiometric H<sub>2</sub>/CO ratio into the FTS reaction chamber ensuring a proper distribution of the H<sub>2</sub> through the entire catalyst bed. The pressure in the permeate chamber was set at 1.0 MPa (46/46/8 of H<sub>2</sub>/CO/N<sub>2</sub>). In order to create a driving force to allow H<sub>2</sub> to permeate through the membrane into the reaction zone, an H<sub>2</sub> partial pressure difference of 0.44 MPa was set ( $\Delta P_{H_2} = P_{H_2}^{ret} - P_{H_2}^{perm} = 0.44$  MPa) by adjusting the pressure of the outer chamber to 1.2 MPa (H<sub>2</sub>/He = 75/25). In order to obtain the desired H<sub>2</sub>/CO ratio of 2 in the catalyst bed during the FTS at the selected GHSV, the H<sub>2</sub> flux permeated to the reaction zone was calculated previous to each FTS reaction. The permeated H<sub>2</sub> flux was calculated by subtracting the H<sub>2</sub> flow feed at the inlet of the membrane side from the non-permeated H<sub>2</sub> flow measured at the retentate side at the outlet of the reactor. Thus, in the reaction zone, a syngas with an H<sub>2</sub>/CO ratio of 2 at 7500 mL<sub>H<sub>2</sub>+CO</sub>/g<sub>cat</sub>/h is set.

Fig. 4a shows the evolution of the CO conversion with time-on-stream (TOS) obtained at 523 K using the H<sub>2</sub>-PBMR FTS concept using the Pd/Ag membrane. For reference, the results obtained with a conventional FTS-PBR measured under similar reaction conditions, *i.e.*, 523 K, 1.0 MPa, 7500 mL<sub>syngas</sub>/h/g<sub>cat</sub> and H<sub>2</sub>/CO ratios of 1 and 2 are also shown.

Noticeably, the H<sub>2</sub>-distributed PBMR concept using H<sub>2</sub>-poor syngas at the inner side of the membrane, (H<sub>2</sub>/CO = 1) and supplying extra H<sub>2</sub> from the outer side of the membrane, renders similar initial CO conversion values compared to those obtained with the traditional FTS PBR with H<sub>2</sub>/CO = 2 and significantly higher than those with a PBR using a H<sub>2</sub>-poor syngas (H<sub>2</sub>/CO = 1). As shown in Fig. 4b, the initial selectivity towards the different products is significantly influenced by the presence of the membrane. Thus, the production of C<sub>1</sub> decreased from *ca.* 22% in the traditional PBR (H<sub>2</sub>/CO = 2) to 5.7% in the PBMR. The selectivity towards light hydrocarbons remains similar but the production of long-chain hydrocarbons, C<sub>5–10</sub> and C<sub>10+</sub> fractions increases noticeably in the PBMR, especially the latter which increases from *ca.* 15.6% to 49.4%. Fig. 4b also shows the results of numerical simulation results of the comparison of the PBR with the PBMR concept. The numerical model describes qualitatively the same results, showing a decreased CH<sub>4</sub> production and increased C<sub>5+</sub> production when using the membrane reactor concept, although to a lesser extent. Discrepancies may come forth due to the fact that the simulation results were taken from steady-state operation, and the kinetic model for the catalyst requires further fine tuning (*i.e.*, automated fitting based on larger data sets) in order to change qualitative agreement into quantitative agreement.

However, after a few hours on stream, the CO conversion recorded using the H<sub>2</sub>-PBMR drops to levels comparable to the ones recorded with the traditional PBR fed with a syngas with H<sub>2</sub>/CO = 1. Alongside with the decrease in the CO conversion, we observed a reduction of the H<sub>2</sub> permeation rate through the membrane. Such an effect could be due to membrane deactivation by adsorbed CO species and/or blocking of membrane pores by adsorption of waxes formed during the FTS. Both these effects could explain the observed decrease in the H<sub>2</sub> permeation rate through the membrane resulting in a H<sub>2</sub>-poor syngas within the FTS reaction chamber and consequently to a decrease in the CO conversion level.

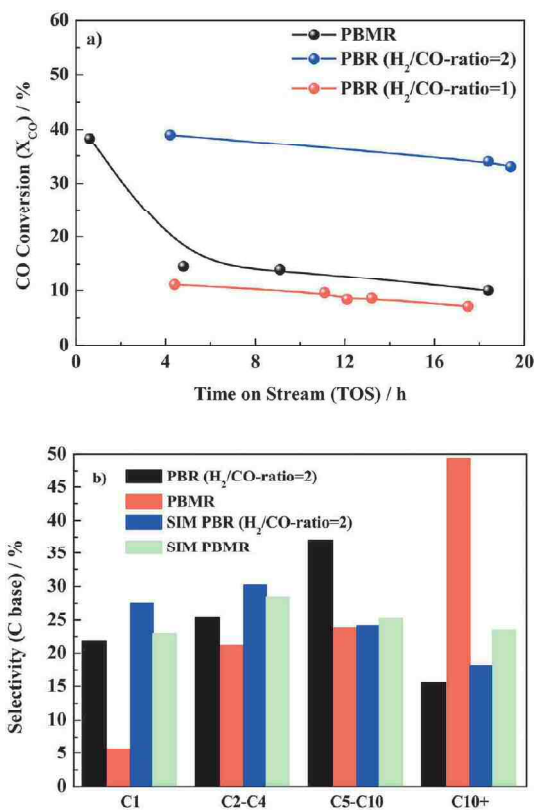
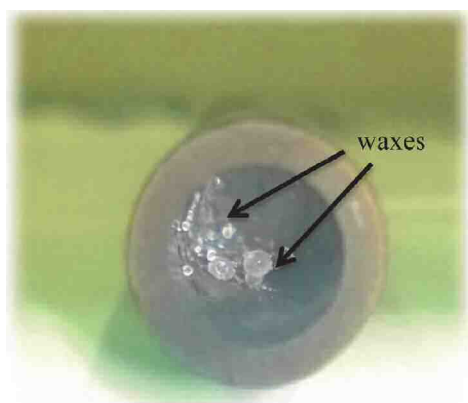


Fig. 4. (a) CO conversion at 523 K vs TOS in H<sub>2</sub>-PBMR (H<sub>2</sub>/CO = 1)<sub>perm</sub> (black) and in a conventional FTS PBR with H<sub>2</sub>/CO = 2 (blue) and H<sub>2</sub>/CO = 1 (red). P = 1.0 MPa, GHSV = 7500 mL<sub>H<sub>2</sub>+CO</sub>/g<sub>cat</sub>/h and  $\Delta P_{H_2} = 0.35$  MPa. (b) Product selectivity for PBR H<sub>2</sub>/CO = 2 (black) and PBMR (red) during the first hours of reaction, compared to model results (blue and green). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

In addition, it may cause catalyst deactivation due to the formation of coke. Fig. 4a shows that after *ca.* 10 h on stream the H<sub>2</sub>-PBMR behaves as a conventional PBR fed with H<sub>2</sub>-poor syngas (H<sub>2</sub>/CO = 1). Similar CO conversion levels of around 10% and 15% are recorded for both configurations suggesting that H<sub>2</sub>-poor syngas is responsible for the decreasing CO conversion recorded using H<sub>2</sub>-PBMR. The slightly higher CO conversion obtained with the H<sub>2</sub>-PBMR could indicate that a fraction of H<sub>2</sub> is still permeating through the membrane, but not enough to maintain the FTS stoichiometric syngas ratio H<sub>2</sub>/CO of 2.

Fig. 5 shows a picture of the inner side of the membrane tube recovered after the FTS reaction in the H<sub>2</sub>-PBMR. The image clearly shows the presence of waxes in the inner side of the tube (in the catalytic zone), which probably result in the blocking of tube's pores, thus impeding H<sub>2</sub> permeation to the reaction chamber.

As shown above, Pd/Ag membranes are capable of supplying extra H<sub>2</sub> to the FTS reaction zone, so that the H<sub>2</sub>/CO ratio can be adjusted to the desired stoichiometric FTS ratio. By doing that, CO conversions obtained in a H<sub>2</sub>-PBMR and in a traditional packed bed reactor are similar. This behavior, however, is not a significant advantage of the use of the PBMR over the traditional PBR for FTS. However, as also shown in Fig. 4b, conducting the FTS in a H<sub>2</sub>-PBMR results in a higher fraction of high molecular weight hydrocarbons and lower methane production than with a conventional PBR with H<sub>2</sub>/CO = 2. Fig. 4b compares the products selectivity at the early

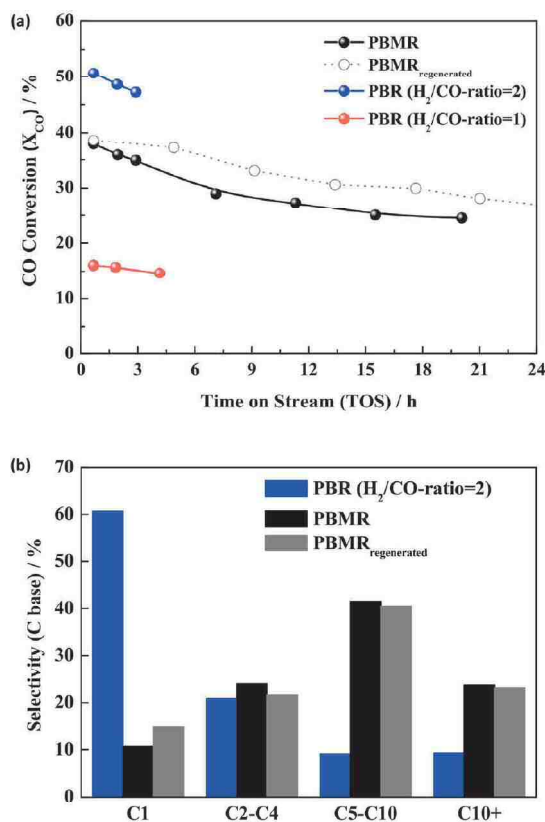


**Fig. 5.** Image of the  $H_2$ -perm membrane recovered after the FTS synthesis. The presence of high molecular hydrocarbons (waxes) in the inner side of the membrane (the catalytic zone) is shown.

stages of the FTS (TOS < 5 h), *i.e.*, before membrane deactivation occurred. As observed, the production of high molecular weight hydrocarbons increased by a factor of 3 (*ca.* three times higher) and the production of methane is lower in the  $H_2$ -PBMR than in the PBR. Both positive effects are probably related to an intrinsic property of the Ag/Pd membranes, which is the homogeneous distribution of  $H_2$  along the entire length of the membrane. As a consequence, the  $H_2/CO$  ratio within the whole catalytic bed length is better controlled and remains constant in the entire catalyst bed so that areas with local concentrations of  $H_2$  higher (which favor the production of methane) or lower (which favor the production of low molecular weight hydrocarbons) than the stoichiometric FTS value ( $H_2/CO = 2$ ), prevailing in the conventional PBR, are circumvented.

With the aim to minimize the observed decrease in the  $H_2$  permeation rate through the Pd/Ag membrane, FTS experiments were conducted at higher temperatures (553 K). Otherwise, the same reaction conditions were used. Feed flow rates were adjusted to reach the same GHSV = 7500 mL $_{CO+H_2}$ /g $_{cat}$ /h. Syngas with a  $H_2/CO = 1$  ratio was directly fed into the reaction side of the  $H_2$ -PBMR, while extra  $H_2$  to achieve an overall  $H_2/CO = 2$  was supplied via the membrane. In the PBR, syngas with  $H_2/CO$  ratios of 1 and 2 was used. Fig. 6a displays the evolution of the CO conversion with time-on-stream (TOS) obtained at 553 K with the  $H_2$ -PBMR and the conventional PBR reactor. Fig. 6b shows the selectivity towards the different fractions of hydrocarbons at initial TOS ( $T < 5$  h).

As clearly observed in Fig. 6a, increasing the reaction temperature to 553 K results in higher CO conversions than at 523 K (see Fig. 4) in all configurations under study. The CO conversion recorded with the  $H_2$ -PBMR is higher than that measured in the PBR with  $H_2/CO = 1$ , but lower than that recorded with a PBR with  $H_2/CO = 2$ . This trend is similar to the one reported for the FTS experiments recorded at 523 K (see above). However, conducting the FTS at 553 K prevents the strong deactivation observed at 523 K, resulting in more stable CO conversion levels during time-on-stream in the  $H_2$ -PBMR than at 523 K (see Fig. 4a). Two different yet complementary effects can justify the positive effect of the increasing reaction temperature. On the one hand, by increasing temperature the hydrogen permeance through the membrane increases. This feature results in a lower production of high molecular weight hydrocarbons and hence to a lower membrane deactivation. On the other hand, it is well known that the production of low molecular weight hydrocarbons increases with the increasing temperature. Combined, these effects lead to a lower production of high molecular weight hydrocarbons at 553 K than at 523 K as observed from

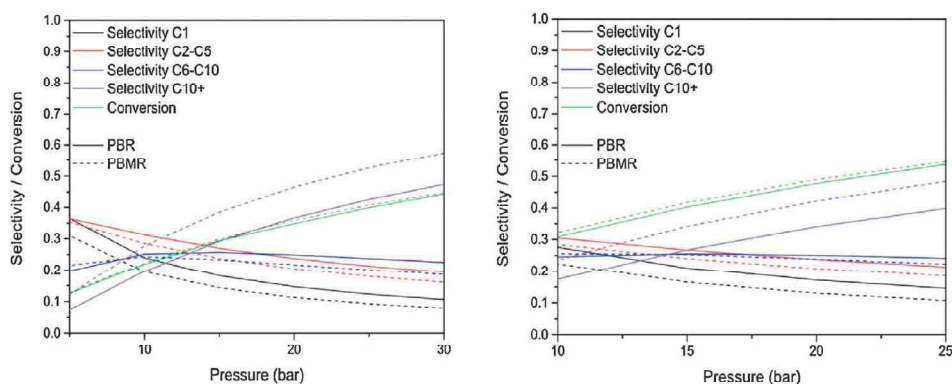


**Fig. 6.** (a) CO conversion at 553 K vs time on stream with catalyst RuB1Ti in PBMR ( $H_2/CO = 1$ )<sub>perm</sub> (black color) and regenerated (open circles), PBR with  $H_2/CO = 2$  (blue color) and  $H_2/CO = 1$  (red color),  $P = 1$  MPa, GHSV = 7500 mL $_{CO+H_2}$ /g $_{cat}$ /h and  $\Delta P_{H_2} = 0.35$  MPa. (b) Product selectivity for PBR  $H_2/CO = 2$  (blue bars), PBMR (black bars) and PBMR after thermal regeneration (green bars) during the first hours of reaction. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

Fig. 4b and Fig. 6b, and as a consequence of a lower membrane deactivation. This performance suggests that  $H_2$  permeation can be successfully maintained during the course of the experiment.

Although increasing the reaction temperature leads to higher CO conversions, the production of high molecular weight hydrocarbons decreases, while that of  $CH_4$ , an undesired product of the CTL and GTL processes, increases. For instance,  $CH_4$  selectivity values of *ca.* 22% and 61% are recorded with the PBR ( $H_2/CO = 2$ ) at 523 and 553 K, respectively. Although the impact of producing  $CH_4$  during the BTL process may not be as detrimental as in the CTL or GTL processes, the  $CH_4$  production at 553 K is still too high. However, and in line with the results obtained at 523 K, the experiments conducted at 553 K with the  $H_2$ -PBMR led to a significantly lower production of methane ( $C_1$  selectivity *ca.* 11%) as compared to that obtained in the PBR configuration ( $C_1$  selectivity *ca.* 61%) along with an increase of the selectivity towards high molecular weight hydrocarbons ( $C_{10}^+$ ) of about 2.5 times; see Fig. 6b. This effect is remarkable and it compensates for the consequences of conducting the FTS at temperatures as high as 553 K, opening new promising possibilities for the use of  $H_2$ -PBMR for FTS.

Although to a lesser extent than when conducted at 523 K, a certain decrease in the CO conversion with TOS was also observed at 553 K. As shown above, this effect could be related to the formation of waxes in the inner side of the membrane that could



**Fig. 7.** Selectivities and CO conversion as a function of operating pressure with GHSV = 10,000 mL<sub>CO+H<sub>2</sub></sub>/g<sub>cat</sub>/h with catalyst RuB/Ti. (a) 523 K and (b) 553 K (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

**Table 5**

CO conversion and productivity using catalyst RuB/Ti in PBMR and PBR (syngas H<sub>2</sub>/CO ratio: 1–2) at 553 K,  $P = 1$  MPa and GHSV = 7500 mL<sub>CO+H<sub>2</sub></sub>/g<sub>cat</sub>/h.

FTS concept	X <sub>CO</sub> (%)	g <sub>C5+</sub> /g <sub>cat</sub> /h	g <sub>CH4</sub> /g <sub>cat</sub> /h
H <sub>2</sub> -PBMR	37.9	0.39	0.056
PBR H <sub>2</sub> /CO = 2	50.7	0.23	0.450
PBR H <sub>2</sub> /CO = 1	14.1	0.17	0.086

prevent H<sub>2</sub> permeation to the reactor side. In order to regenerate the membrane, the reaction was stopped after 20 h on stream and the membrane was subjected to an *in situ* heat treatment at 573 K under a flow of H<sub>2</sub> diluted in He (15%) in the outer side of membrane at and flowing pure He through the inner compartment of the membrane for 12 h. The regeneration was successful and the system recovered the same (or even higher) FT activity level (CO conversions) obtained during the first FTS test (see Fig. 6a) and the same selectivity towards the different fraction of hydrocarbons (see Fig. 6b).

Table 5 summarizes the CO conversion and productivity towards selected product families obtained with the H<sub>2</sub>-distributed PBMR concept with the Pd/Ag membranes using H<sub>2</sub>/CO = 1 at the inner part of the reactor compared to the ones obtained with a traditional FTS PBR with H<sub>2</sub>/CO = 1 or H<sub>2</sub>/CO = 2.

As observed in Table 5, the conversion of CO with the H<sub>2</sub>-PBMR is lower than that obtained in the fixed bed reactor with stoichiometric syngas (H<sub>2</sub>/CO = 2). However, by distributing H<sub>2</sub> through the membrane, a higher production of high molecular weight hydrocarbons (C<sub>5+</sub>) and a significant decrease in CH<sub>4</sub> production (of ca. one order of magnitude) are observed. These results demonstrate for the first time experimentally that the use of membrane reactors with a distributed H<sub>2</sub> feed via Pd/Ag membranes can increase the production of the desired fraction of high molecular weight hydrocarbons provided that suitable FTS reaction conditions are identified. In addition, the results obtained confirm the predictions of recent models developed to study the use of different configurations of membrane reactors for FTS which predict the formation of a higher yield to heavier hydrocarbons fraction [16–18].

#### 4.4. Numerical parameter study

The numerical model was used to further study the effect of the pressure and temperature on the selectivity towards different fractions using the packed bed reactor and Packed Bed Membrane Reactor concepts. The trend of conversion and selectivities for different fractions as a function of the pressure is shown in Fig. 7. It

is clear that for all cases, the membrane reactor concept is more selective towards long-chain components.

## 5. Conclusions

Despite the current mismatch between optimum temperature reaction conditions for the FTS and optimum temperature working conditions of the Pd/Ag membrane, this work has demonstrated experimentally the valuable use of the H<sub>2</sub>-distributed feeding concept for the FTS using a PBMR. The best conditions found for the H<sub>2</sub>-PBMR for FTS imply using a H<sub>2</sub>/CO feed = 1 inside the reactor while supplying extra H<sub>2</sub> (to reach an overall H<sub>2</sub>/CO = 2) via the membrane and a temperature of 553 K. The CO conversion recorded with the H<sub>2</sub>-distributed feeding PBMR concept for FTS with (H<sub>2</sub>/CO = 1) is lower than that obtained in a conventional PBR feed with H<sub>2</sub>/CO = 2 but the selectivity towards the targeted high-molecular hydrocarbons by H<sub>2</sub>-distribution in the PBMR increases by a factor of 3.

In addition, the newly synthesized catalyst Ru-B/Ti was modeled according to conventional kinetic models based on a Co-based catalyst with updated kinetic rate parameters. The kinetic model was built into a numerical reactor model which confirms the experimental results of a decreased CH<sub>4</sub> and increased C<sub>5+</sub> selectivity.

## Acknowledgments

The research under this project is receiving funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013) under grant agreement NMP3-LA.2011-262840 (DEMCAMER). Note: “The present publication reflects only the authors’ views and the Union is not liable for any use that may be made of the information contained therein”

## References

- [1] M.E. Dry, The Fischer-Tropsch process: 1950–2000, *Catal. Today* 71 (2002) 227–241.
- [2] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, H. den Uil, H. Boerrigter, Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential, *Energy* 29 (2004) 1743–1771.
- [3] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044–4098.
- [4] E. van Steen, M. Claeys, Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process, *Chem. Eng. Tech.* 31 (2008) 655–666.
- [5] J.M. González-Carballo, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, F.J. García-García, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Evidences of two-regimes in the measurement of Ru particle size effect for co dissociation during Fischer-Tropsch synthesis, *ChemCatChem* 6 (2014) 2084–2094.

- [6] J.M.G. Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda, J.L.G. Fierro, Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.* 284 (2011) 102–108.
- [7] J.M. González Carballo, E. Finocchio, S. García, S. Rojas, M. Ojeda, G. Busca, J.L.G. Fierro, Support effects on the structure and performance of ruthenium catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 1013–1023.
- [8] J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel, *Angew. Chem.—Int. Ed.* 48 (2009) 2565–2568.
- [9] C.X. Xiao, Z.P. Cai, T. Wang, Y. Kou, N. Yan, Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium nanocluster catalyst, *Angew. Chem.—Int. Ed.* 47 (2008) 746–749.
- [10] G.P. Van Der Laan, A.A.C.M. Beenackers, Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 255–318.
- [11] M.P. Rohde, D. Unruh, G. Schaub, Membrane application in Fischer-Tropsch synthesis to enhance CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9653–9658.
- [12] M.P. Rohde, D. Unruh, G. Schaub, Membrane application in Fischer-Tropsch synthesis reactors—overview of concepts, *Catal. Today* 106 (2005) 143–148.
- [13] S. Léonard, S. Miachon, D. Vanhove, Récents Progres en Génie des Procédés 89 (2003) 226–234.
- [14] D. Vanhove, S. Léonard, Récents Progres en Génie des Procédés 89 (2003) 194.
- [15] L. Guillou, S. Léonard, V. Le Courtois, E. Payen, D. Vanhove, Proceedings of ICCMR-6, (2004).
- [16] M.R. Rahimpour, H. Elekaei, A comparative study of combination of Fischer-Tropsch synthesis reactors with hydrogen-permselective membrane in GTL technology, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 747–761.
- [17] S.G.A. Ghareghashi, H. Hashemipour, Theoretical analysis of oxidative coupling of methane and Fischer Tropsch synthesis in two consecutive reactors: comparison of fixed bed and membrane reactor, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1811–1826.
- [18] H. Nouryzadeh, D. Iranshahi, Hydrogen and gasoline production through the coupling of Fischer-Tropsch synthesis and cyclohexane dehydrogenation in a thermally coupled membrane reactor, *Pet. Coal* 56 (2014) 231–248.
- [19] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. van Sint Annaland, Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production, *Chem. Eng. Sci.* 92 (2013) 40–66.
- [20] E. Fernandez, A. Helmi, K. Coenen, J. Melendez, J.L. Viviente, D.A. Pacheco Tanaka, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, Development of thin Pd–Ag supported membranes for fluidized bed membrane reactors including WGS related gases, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 3506–3519.
- [21] P.C. Munasinghe, S.K. Khanal, Biomass-derived syngas fermentation into biofuels, in: *Biofuels*, Elsevier Inc., Amsterdam, 2011, pp. 79–98.
- [22] I. Agote, M.A. Lagos, E. Fernandez, A. Arratibel, D.A.P. Tanaka, J.A. Calero, Metallic porous supports and ceramic interface layer development for H<sub>2</sub> separation membranes, *Powder Metall.* 57 (2014) 232–235.
- [23] C.G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, R. Zennaro, P. Forzatti, Development of a complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5338–5343.
- [24] C.G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Rossini, R. Zennaro, Detailed kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts based on H-assisted CO activation, *Top. Catal.* 54 (2011) 786–800.
- [25] C.G. Visconti, M. Mascellaro, Calculating the product yields and the vapor-liquid equilibrium in the low-temperature Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Today* 214 (2013) 61–73.
- [26] R. Sanz, J.A. Calles, D. Alique, L. Furones, New synthesis method of Pd membranes over tubular PSS supports via “pore-plating” for hydrogen separation processes, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 18476–18485.

# **Advances in membranes and membrane reactors for the Fischer-Tropsch synthesis process for biofuel production**

*D. Liuzzi, E. Fernandez, S. Perez, E. Ipiñazar, A. Arteché, J.L.G. Fierro, J.L. Viviente, D.A. Pacheco Tanaka, S. Rojas, Rev. Chem. Eng. 0 (2020). <https://doi.org/10.1515/revce-2019-0067>.*

---

# Advances in membranes and membrane reactors for the Fischer-Tropsch synthesis process for biofuel production

D. Liuzzi<sup>1</sup>, E. Fernandez<sup>2\*</sup>, S. Perez<sup>2,3</sup>, E. Ipiñazar<sup>2</sup>, A. Arteché<sup>2</sup>, J.L.G. Fierro<sup>1</sup>, J.L. Viviente<sup>2</sup>, D.A. Pacheco Tanaka<sup>2</sup>, S. Rojas<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Group of Sustainable Energy and Chemistry, Institute of Catalysis and Petrochemistry - CSIC. Marie Curie, 2, 28049 Madrid, Spain.

<sup>2</sup> TECNALIA, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Mikeletegi Pasealekua 2, 20009 Donostia-San Sebastián, Spain.

<sup>3</sup> Chemical Engineering and Environmental Department, University of the Basque Country UPV/EHU, C/ Alameda Urquijo s/n, 48013 Bilbao, Spain

## Abstract

The biomass-to-liquid (BtL) process is a promising technology to obtain clean, liquid, second-generation biofuels and chemicals. The BtL process, which comprises several steps, is based upon the gasification of biomass and the catalytic transformation of the syngas that is obtained via the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) reaction, producing a hydrocarbon pool known as syncrude. The FTS process is a well-established technology, and there are currently very large FTS plants operating worldwide that produce liquid fuels and hydrocarbons from natural gas (Gas-to-Liquids, GtL process) and coal (Coal-to-Liquids, CtL process). Due to the limited availability of local biomass, the size of the BtL plants should be downscaled compared to that of a GtL or CtL plant. Since the feasibility of the XtL processes is strongly influenced by the economies of scale, the viability of small-scale BtL plants can be compromised. An interesting approach to overcome this issue is to increase the productivity of the FTS process by developing reactors and catalysts with higher productivities to generate the desired product fraction. Recently, by integrating membrane

reactors with the FTS process the gas feeding and separation unit have been demonstrated in a single reactor. In this review, the most significant achievements in the field of catalytic membrane reactors for the FTS process will be discussed. Different types of membranes and configurations of membrane reactors, including H<sub>2</sub>O separation and H<sub>2</sub>-feed distribution, among others, will be analyzed.

**Keywords:** Biofuel production, Fischer-Tropsch, Membrane Reactor, Membranes, Separations.

\* Corresponding authors: [srojas@icp.csic.es](mailto:srojas@icp.csic.es);  
[ekain.fernandez@tecnalia.com](mailto:ekain.fernandez@tecnalia.com)

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>225</b>
1.1. Biofuel synthesis through biomass gasification (BtL) .....	228
1.2. Biomass gasification and syngas cleaning/conditioning .....	231
1.3. Fischer-Tropsch process for syncrude production .....	232
1.4. Upgrading of FTS syncrude .....	235
<b>2. CATALYSTS FOR THE FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS REACTION .....</b>	<b>237</b>
2.1. Active metals for the FTS .....	237
2.2. Role of promoters .....	239
2.3. Support properties .....	240
2.4. Poisoning and deactivation .....	240
<b>3. MEMBRANES FOR THE FISCHER-TROPSCH REACTION .....</b>	<b>241</b>
3.1. Membranes for water removal .....	241
3.2. Hydrogen selective membranes .....	245
<b>4. MEMBRANE REACTORS FOR THE FISCHER-TROPSCH REACTION .....</b>	<b>247</b>
4.1. Distributed reactant feeding membrane reactor .....	252
4.2. In situ water removal membrane reactor .....	255
4.3. Forced-through-flow membrane reactor .....	260
4.4. Dual bed membrane reactors .....	262



**5. CONCLUSIONS AND FUTURE TRENDS .....264**

**6. ACKNOWLEDGMENTS.....265**

**7. REFERENCES .....266**

**List of Abbreviations**

1G/2G biofuels: 1 <sup>st</sup> /2 <sup>nd</sup> generation biofuels	OCM: Oxidative coupling of methane
BtL: Biomass-to-liquid	PBR: Fixed or packed bed reactor
CMSMs: Carbon molecular sieve membranes	PBMR: Packed bed membrane reactor
CNF: Carbon nanofiber	PM: Particulate matter
CtL: Coal-to-liquid	PSD: Pore size distribution
FBR: Fluidized bed reactor	SBCR: Slurry bubble bed column reactor
FTS: Fischer-Tropsch Synthesis	SoA: State-of-the-art
GHG: Greenhouse gases	TOS: Time on stream
GHSV: Gas hourly space velocity	WGS: Water-gas shift
GtL: Gas-to-liquid	XtL: X refers to any energy source that can be converted to liquid, including coal, natural gas, biomass, municipal solid waste, etc.
HC: Hydrocarbons	
HT-FTS: High-temperature FTS	
HVOs: Hydrotreated vegetable oils	
LT-FTS: Low-temperature FTS	
LPG: Liquid petroleum gas	
MR: Membrane reactor	

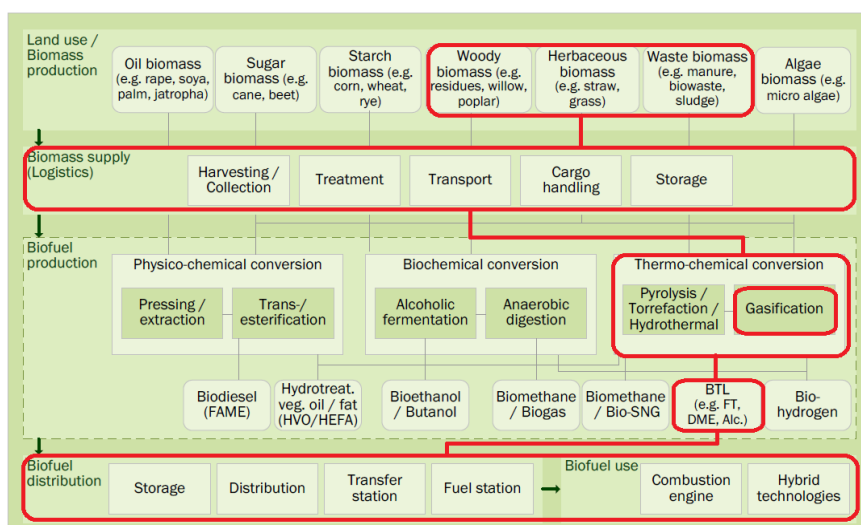
## 1. Introduction

The transportation sector is among the most important primary energy consumers in the world, with a primary energy consumption of approximately 21% (86 EJ/y), originating mostly from fossil fuels. According to the European Energy Agency, in 2017, 27% of the total EU-28 greenhouse gas emissions originated from the transport sector (i.e., road, aviation and maritime). Therefore, stringent actions are being implemented to replace fossil fuels. By 2020, the EU aims to have 10% allocation of the transport fuel of every EU country originating from renewable sources, such as biofuels, and this allocation is expected to be increased to 14% by 2030. Although the EU aims to achieve the decarbonization of the transport sector via electrification methods, liquid hydrocarbon-based fuels will dominate the transportation sector market by 2030 with diesel increasing its utilization ratio over gasoline (Tosti et al. 2008). This feature is even more critical for the maritime and aviation sectors, since biofuels are the only feasible option to replace fossil-based fuels in the short-term. As a result, there will be a deficit of the available biofuels, mostly diesel and kerosene, which poses a risk for the energy supply security of the EU.

Currently, there are no commonly agreed upon criteria used to define advanced biofuels; however, in general, advanced biofuels include cellulosic ethanol, butanol, methanol, dimethyl ether (DME), Fischer-Tropsch diesel, drop-in fuels, and biofuels made from algae. Second generation (2G) biofuels are commonly considered to be biofuels derived from nonfood feedstocks. These biofuels can be classified in terms of the processes used to convert the biomass to fuel: biochemical or thermochemical (Figure 1).

Thermochemical biomass conversion involves processes at much higher temperatures and generally higher pressures than those found in biochemical conversion systems. The key characteristics distinguishing

thermochemical biofuels from biochemical biofuels are the flexibility in feedstocks that can be accommodated to the thermochemical processes and the fuels that are produced. Moreover, the thermochemical production of biofuels begins with gasification or pyrolysis. Gasification is generally more capital-intensive, but the final product is a clean finished fuel that can be used directly in engines or as a raw material for the production of fuels and chemicals. When the biomass source is far from the gasification unit (typically > 200 km), it should be treated locally to increase its energy density, thus reducing transportation (and other logistical) costs. The most suitable treatments are size reduction, (fast) pyrolysis, or torrefaction (Dahmen et al. 2012, Ptasinski 2016).



**Figure 1.** BtL production routes. The Fischer-Tropsch-based route is indicated in red . (Adaptation from DBFZ 2015 (Müller-Langer et al. 2013)).

Currently, there are nine operational advanced biofuel plants at the commercial scale in the EU for HVO, methanol and ethanol production (Flach et al. 2015). Although the BtL process offers one of the highest GHG savings potentials, the economy of the process, primarily the very large initial investment of a GtL plant, hinders the construction of commercial-sized BtL plants. However, several commercial-scale plants

have been commissioned in recent years. Thus, Kaidi is planning to scale-up a BtL plant to produce second generation biofuels via biomass gasification and FTS in Finland (Kaidi); in addition, Velocys is planning to construct a biorefinery in Mississippi to produce diesel, jet fuel, naphtha and waxes from waste. The Red Rock Biofuels project involves the construction of a new biofuel plant at Lakeview, Oregon, USA, and the associated infrastructure is set to produce jet fuel, diesel fuel, and naphtha from woody biomass that is primarily mill and forest residues.

Due to the local availability of biomass and the large costs associated with biomass pretreatment and transportation, the capacity of BtL plants should be lower than that of commercial GtL or CtL plants. The future of BtL and WtL plants pivots around the development of small-scale facilities capable of being competitive with production capacities below 2500 bbl/day (Maitlis and de Klerk 2013). Reducing the capacity of the plant negates the principle of the economies of scale and thus jeopardizes the profitability of small-scale plants; however, small-scale plants can benefit from features such as significantly lower initial capital investments (lower financial risks) and the environmental aspects associated with the use of clean raw materials, i.e., biomass and/or waste. A possible method to avoid the economies of scale is to decrease the complexity of the BtL plants by removing, for instance, the carbon loop (recycling). This can be achieved by increasing the productivity of the FTS process by improving its single pass efficiency via increasing the conversion and selectivity to the desired product fraction and reducing the CH<sub>4</sub> production. A further advantage of small-scale FTS plants is the possibility of modularity. The development of small-scale FTS plants has been pursued by several companies, including Syntroleum, Sasol and ENI (Deshmukh et al. 2011). Velocys is probably the most active company involved in developing innovative reactors for small-scale FTS plants. Velocys exploited the concept of process intensification by developing highly active catalysts to enhance the productivity of their fixed-bed reactors and to reduce the size,

weight and cost of the chemical processing equipment. Simultaneously, Velocys realized that FTS is a highly exothermic reaction (releasing approximately 140-160 kJ/mol CO converted), thus limiting the FTS conversion, that is, limiting the reactor productivity. Velocys addressed this issue by developing microchannel reactors, which have very efficient heat transfer rates, and this resulted in improved temperature control, allowing the microchannel reactors to operate at close to isothermal conditions and generate higher productivities (Jarosch et al. 2008, Deshmukh et al. 2010). For further information concerning this research, the reader is directed to the following works.

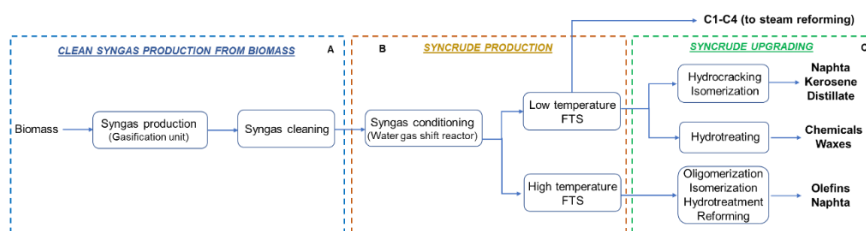
Catalytic membrane reactors are a type of catalytic reactor that can result in process intensification by selectively removing or feeding products or reactants, respectively. These reactors can or have been applied to processes such as H<sub>2</sub> production and purification, methanol production or hydrocarbon production from syngas. In this review, we analyze the different types of membrane reactors published in the literature in which the production of hydrocarbons from syngas has been demonstrated.

### **1.1. Biofuel synthesis through biomass gasification (BtL)**

The use of biofuels is a suitable option for reducing GHG emissions while increasing the renewable energy allocation and mitigating the liquid fuel import demand. In addition, pure paraffinic biodiesel, such as that obtained from the BtL process, produces lower particulate matter emissions and reduces CO<sub>2</sub> emissions compared to EU sulfur-free diesel (Lin et al. 2006). Among biofuels, the so-called *synthetic diesel* produced via the BtL process provides a feasible alternative to replace traditional fossil-derived fuels in diesel vehicles with carbon neutral transportation liquid fuels. A further advantage of the BtL process is the wide range of products that can be obtained (Lappas et al. 2011, Triantafyllidis et al. 2013). The composition of the syncrude (i.e., the mixture of products obtained from the FTS reactor) depends on the FTS technology used (HT-

FTS vs LT-FTS), but the composition always contains a mixture of gaseous, liquid (water or organic soluble) and solid fractions. These products can be used as fuels or chemicals. Depending on the refining process of the syncrude, a wide range of fuels can be obtained, including synthetic natural gas, liquified petroleum gas (LPG), motor gasoline, jet fuel, and diesel fuel. In addition, the lighter and heavier fractions can also be used to produce lubricants, paraffinic waxes and solvents, and commodities such as low chain olefins ( $C_{2-3}$ ).

The BtL process comprises several steps, including syngas production via biomass gasification, syngas cleaning and conditioning, syncrude production via the FTS process, and product upgrading and refining (Swain et al. 2011). The basic components for the BtL process are shown in Figure 2.



**Figure 2.** The BtL process steps: a) syngas production, b) syncrude production and c) syncrude upgrading.

During the FTS process, the BtL process faces challenges similar to those of other synthetic fuels, such as coal to liquids (CtL) or gas to liquids (GtL) fuels. Due to the high capital costs, the economy of FTS plants improves by increasing the size of the plant. As a consequence, modern CtL and GtL plants reach fuel productions of more than 100,000 barrels per day (bpd) (Guettel et al. 2008).

On the other hand, although BtL processes essentially comprise the same steps as CtL or GtL processes, several important features should be considered. First, the “local” availability of biomass for BtL processes is significantly lower than that of NG or coal for GtL or CtL processes,

respectively. Moreover, costs and emissions associated with biomass transportation are very high. As a result, the size (and complexity) of the BtL plants should be scaled-down to be adaptable to local biomass availability. To reduce the risks associated with the economies of scale and the harvesting and transport of biomass, BtL plants should be scaled-down to production levels of < 2000 bpd. This reduced production results in a significant reduction in plant complexity and catalyst use. To be economically feasible, the BtL plant productivity should be maximized, among other features, by increasing the conversion and selectivity towards  $C_{5+}$  hydrocarbons (provided diesel and waxes are the target products); this productivity target can only be achieved through the integration of a more productive reactor with advanced catalysts. The product distribution from the FTS process depends on the operating conditions (LT vs HT, GHSV, P and syngas composition) and catalyst used. In the LT-FTS process (either with Co- or Fe-based catalysts), more than 66% of the HC compounds produced are within the  $C_{11-22+}$  range (mostly composed of linear paraffins); in addition, there are approximately 5-6%  $C_1$  hydrocarbons produced, approximately 5-6%  $C_{2-4}$  hydrocarbons produced and 22%  $C_{5-10}$  hydrocarbons produced. The off-gas, containing  $H_2$ , CO and lower alkanes, can be recycled by reconvertng  $C_{1-4}$  to syngas, or the off-gas can be purged to a combined cycle for electricity production. The  $C_{5-10}$  fraction can be used as raw material or as an upgrade for gasoline or jet fuel (De Klerk 2011). The high molecular weight fraction can be hydrocracked to increase the diesel fraction. It is noted that the final properties and weight fraction of the diesel obtained during the FTS process depend on the process itself; however, more importantly, the final properties and weight fraction depend on the downstream refining process.

## **1.2. Biomass gasification and syngas cleaning/conditioning**

Gasification is a key technology for the use of biomass. Gasification offers a high flexibility to use different kinds of feedstocks, including biogenic residues of the forestry, agriculture and food industries (Gallucci et al. 2015). These feedstocks are converted by a thermochemical process into syngas. From this syngas, all kinds of energy or energy carriers can be obtained. Steam is the gasification agent used that maximizes the yield of H<sub>2</sub>-rich syngas and minimizes the content of heavy hydrocarbons, detrimental impurities and tar (Rapagnà et al. 2000). Advanced, cost-effective, and highly efficient processes and systems are required to promote gasification and take full advantage of its potential. Fluidized bed gasification shows the feasibility of small- to medium-scale gasification plants because of its superior flexibility in relation to feedstock size and properties, and these characteristics of a gasification plant are often required to preferentially utilize local biomass resources and limit transportation costs and emissions (Bridgwater 1995).

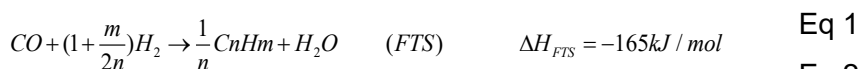
Regarding syngas cleaning, the concepts of process integration and combination are essential to enable higher efficiencies and better gas quality and purity at lower costs. In existing gasification plants, the downstream abatement of particulate (char and fly ash) and tar content of the raw syngas is normally performed by filtration and scrubbing after the recovery of its sensible heat (H. Hofbauer 2005). However, any further reforming treatment required for syngas conditioning would be poorly integrated with the gasification unit, since a large amount of water vapor in the raw gas stream is condensed and lost during the process. In addition, such a process configuration does not allow high conversion efficiencies (Rabou et al. 2009). In this sense, a novel concept has been recently developed that integrates gasification, gas cleaning and conditioning into one reactor based on the utilization of catalytic ceramic filter candles inserted in the freeboard of the gasifier (Foscolo 2012). A



mean tar conversion of 95% was obtained during the preliminary application of this concept, and methane and ethane reformed, with catalytic candles inserted in the freeboard of an industrial gasifier (Nacken et al. 2009), where solid particles were fully removed from the raw syngas. Once the produced syngas is cleaned, the ratio of H<sub>2</sub>/CO needs to be adjusted to the desired value (depending on the target refinery products) in a WGS unit. For instance, the H<sub>2</sub>/CO ratio of approximately 1.9 is the optimum value for improving the production of the diesel fraction (high alpha) in the LT-FTS process with Co-based catalysts (Zennaro et al. 2013).

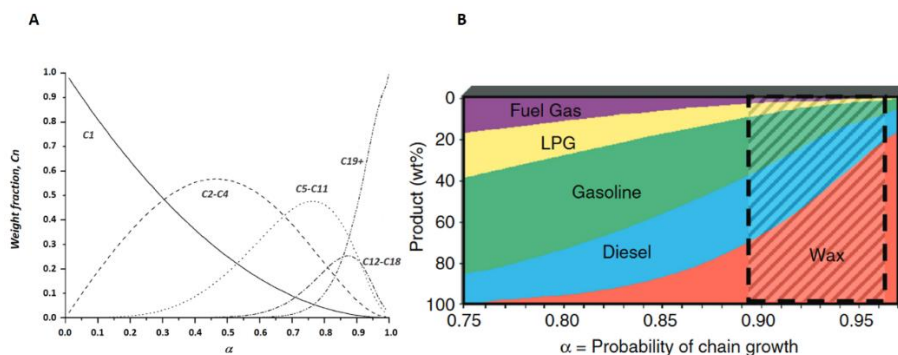
### 1.3. Fischer-Tropsch process for syncrude production

The FTS process is a catalytically driven polymerization process whereby CO and H<sub>2</sub> are transformed into a pool of hydrocarbons (syncrude) comprising gas, liquid and solid fractions (see Eq 1) (Fischer and Tropsch 1923). The FTS process is currently implemented at the commercial scale for the production of hydrocarbons from syngas derived either from coal via gasification (CtL) or from natural gas via reforming (GtL).



As observed from Eq 1, the FTS process is a highly exothermic reaction in which hydrocarbons and H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>O is the most abundant product of the FTS process) are the only products. Due to the presence of H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> and CO, the water-gas shift reaction (Eq 2) can also occur (especially with Fe-based catalysts). As stated above, a pool of hydrocarbons from C<sub>1</sub> (methane) to high molecular weight hydrocarbons (C<sub>50</sub>+) are formed. Moreover, depending upon the reaction conditions, oxygenates (mostly alcohols, but a minor fraction of acids and ketones can be formed) and aromatic compounds (especially during HT-FTS) can also be formed. The

Anderson-Schulz-Flory (ASF) product distribution indicates that the chain growth probability ( $\alpha$ ) decreases with the number of atoms in the chain. Figure 3 shows the typical weight fraction vs the  $\alpha$  distribution during the FTS process.



**Figure 3.** The selectivity to interest products fractions, e.g. gasoline, jet fuels. gasoline (C5–C18), are limited to <50%. (A) Different representations of hydrocarbon production vs. chain growth probability. (B) Image from Boyer et al. (2016).

Even though the FTS process leads to a broad distribution of HCs, the product distribution during the FTS process can be adjusted to maximize the production of the desired fraction by controlling the reaction conditions (P, T and GHSV), reactor type and catalyst composition. It is noted that a combination of all those factors, rather than one factor alone, allows product selectivity to be controlled at the industrial scale.

The FTS process operates under two different regimes. The high-temperature (HT-FTS) process operates at 300-350 °C with fused iron-based catalysts and is used for the production of gasoline and low molecular weight olefins. The on-specification motor gasoline from FTS syncrude is not fundamentally different from the motor gasoline produced from crude oil, and the gasoline from the FT syncrude can thus be distributed using the same infrastructure. Currently, the only two industrial FTS refineries that produce motor gasoline are in South Africa at the PetroSA (Mossgas) facility in Mossel Bay and at the Sasol

Synfuels facility in Secunda (De Klerk and Maitlis 2013). The properties of the gasoline produced at Sasol Synfuels and the fuel specifications defined in Europe are presented in

Table 1.

**Table 1.** Motor gasoline properties from industrial FTS facilities in relation to the fuel specifications in Europe

	<b>Sasol Synfuels</b>	<b>European EN228:2008</b>
<b>Research octane number</b>	93	95 min
<b>Motor octane number</b>	83	85 min
<b>Density in kg/m<sup>3</sup> (at 15 °C)</b>	729	720-725
<b>Sulfur content (mg/kg)</b>		50 max. (until 2008-12-31)
<b>Alkene content (% V/V)</b>	30	18 max.
<b>Aromatic content (% V/V)</b>	29	35 max.

The low temperature (LT-FTS) process operates at 200-240 °C with iron- or cobalt-based catalysts used for maximizing the production of the high molecular weight fraction (high  $\alpha$ ). The LT-FTS process is used for the production of the diesel fraction, since the fraction of distillate and waxes is superior to that of the HT-FTS. Approximately 50% of the HC pool produced is paraffinic C<sub>22+</sub> compounds (or > 66% C<sub>11+</sub>) with very low contents of olefins, oxygenates and aromatics. As a consequence, a very clean diesel with a high cetane number and superior combustion characteristics can be obtained.

Table 2 compares the selected properties of BtL vs diesel and 1G biodiesel fuels. Further properties can be found in the literature (De Klerk 2007, De Klerk 2011, Gill et al. 2011).

**Table 2.** Comparison of properties between the BtL diesel, diesel and 1G biodiesel (Reprinted from (Ogunkoya and Fang 2015), Copyright (2015), with permission from Elsevier).

Properties	Diesel	1G Biodiesel	BtL diesel
Density in kg/m <sup>3</sup>	820-860		780
Energy content (LHV) in MJ/kg	43.1	37.9	43.9
Flash point in °C	74	>130	-
Auto ignition temp in °C	315	149	-
Dynamic viscosity (Pa s) at 25 °C	1.99	4.12	2.097
Cetane number	46	55.4	>70
Surface tension mN/m	27.4	29.3	24.9

Tests performed on heavy duty trucks showed decreased emissions of HC, CO, NO<sub>x</sub> (reduced by 13%) and PM (reduced by 26%). A significant reduction in the GHG index is also reported for the BtL process compared to the CtL process at 0.06 vs 1.79, respectively. Compared with 1G biodiesel, the BtL diesel has a higher energy density and exhibits qualities closer to the specifications of fossil fuel-derived diesel, allowing higher blending percentages for conventional diesel engines.

#### 1.4. Upgrading of FTS syncrude

To obtain useful/commercial products, the syncrude must be transformed via upgrading and refining. The importance of these steps cannot be underestimated, since this is where the value addition occurs during the FTS process. The design of the FTS refinery units depends on the nature of the syncrude (HT-FTS vs LT-FTS) and of the targeted refinery products. The refinery should be designed to cope with the actual

commercial specifications of the desired fuel, which are subject to political decisions and hence are different in different regions.

The FTS process allows for the production of a range of hydrocarbon products (syncrude), targeted C<sub>5+</sub> hydrocarbons, mostly linear paraffins rich in diesel (i.e., C<sub>12</sub>-C<sub>23</sub>) and waxes (i.e., C<sub>23+</sub>).

To increase the diesel yields, heavy hydrocarbons are hydrocracked over a metal-supported catalyst (typically Pt or Ni), and the final products are distilled, rendering diesel as the main product and naphtha and LPG (Lødeng et al. 2013). The downstream processing of the FTS products is an energy-intensive part of the FTS plant due to the high temperatures (~370 °C) and H<sub>2</sub> pressures (~5 MPa) required. Hydrocracking reactors are usually designed as a trade-off between maximum wax conversion and minimum yield of lighter products (i.e., naphtha and LPG). Temperature is an important factor in determining this trade-off, since hydrocracking heavier hydrocarbons typically requires higher reaction temperatures (> 370 °C), while lighter FTS fractions may be converted to light olefins under such harsh conditions. In addition, the catalyst properties (i.e., catalyst type, loadings, and particle sizes) that are optimal for converting heavier fractions are different from the catalyst properties needed to convert lighter fractions. Heavier fractions are more reactive than lighter olefins, and the mass transport of hydrogen towards the catalyst active sites will play a greater role in the conversion of the heavier fractions than in that of the lighter olefins. In turn, adjusting the process conditions, such as the hydrocracking temperature or the catalyst packing properties according to the FTS process fraction, is essential to maximizing the diesel yield. Nevertheless, given the unavoidable distribution of products in the FTS syncrude, adjusting the process conditions cannot be achieved in a single conventional reactor.

Due to the low  $\alpha$  value (ranging between 0.65 and 0.70) and, therefore, the high C<sub>5-10</sub> naphtha production, the HT-FTS process is the preferred technology for maximizing motor gasoline. To maximize the production of

gasoline, lighter and heavier hydrocarbons are refined to increase the fraction of hydrocarbons in the naphtha boiling range. The C<sub>3-4</sub> fraction is oligomerized with solid phosphoric acid. Due to the high olefin content, the C<sub>5</sub> fraction has a high octane number of approximately 95, so it can be used in motor gasoline. The C<sub>6</sub> fraction can be hydroisomerized, and it can also be refined to aromatic compounds using non-acidic Pt/L-zeolite. Heavier fractions are usually hydrotreated and hydroisomerized. The comprehensive details concerning the refinery design of an FTS plant can be found in the references (De Klerk 2007, De Klerk 2011).

## **2. Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis reaction**

### **2.1. Active metals for the FTS**

The most active metals for the FTS process are Fe, Co and Ru, and Ru being the most active metal. Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co/CNF have metallic particles of approximately 9 and 6 nm (their optimum sizes), respectively, and the specific rates for the FTS reaction with these compounds were reported to be approximately 0.145 s<sup>-1</sup> (Carballo et al. 2011) and 0.013 s<sup>-1</sup> (Den Breejen et al. 2009), respectively. The “ $\alpha$ ” values, i.e., the chain growth probability follows a similar trend; in general, Ru catalysts lead to a higher fraction of distillate and waxes. However, features such as metal particle size, promoter properties and metal support and reaction conditions (P, T, GHSV and TOS) also affect the  $\alpha$  value. SoA CtL and GtL plants use large amounts of catalyst, on the order of hundreds of tons (approximately 500 t of Co and 2.5 t of Pt or Re in a 100,000 bbl/d GtL plant). As a consequence, Fe- and Co-based catalysts are the only catalysts used at the industrial level.

Nevertheless, the interest in Ru as a catalyst for “*small*” FTS plants, such as those proposed for BtL processes, has recently increased due to the higher conversion per pass, higher  $\alpha$  value and higher tolerance to H<sub>2</sub>O of the Ru-based catalysts. It should be noted that when using Ru, the

precious metal could be 99% recycled from the spent catalyst, reducing the total cost of the plant and reducing the environmental impact of mining. This is also true for Co-based catalysts.

### Iron-based catalysts

Fused iron catalysts are used in the HT-FTS process for the production of short chain hydrocarbons. Precipitated Fe catalysts are used in the LT-FTS process for the production of high molecular weight hydrocarbons. Recently, Synfuels China erected an FTS plant that operates at a medium temperature (approximately 275 °C) using slurry reactors with Fe-based catalysts that have high  $\alpha$  values (Xu et al. 2015). Iron carbides, most likely the Hägg carbide ( $\chi$ -Fe<sub>2.5</sub>C), are the actual active phases for the FTS process (CO dissociation); however, the actual nature of the carbide remains elusive (Herranz et al. 2006). When compared under similar reaction conditions, Fe-based catalysts are less active (per site) and have lower  $\alpha$ -values for the FTS process than Co- or Ru-based catalysts. Fe catalysts are very active for the WGS reaction (Eq 2); therefore, Fe is suitable when poor quality syngas is fed into the FTS reactor. However, high amounts of CO<sub>2</sub> (up to 50% selectivity) are produced during the FTS process with Fe catalysts.

### Cobalt-based catalysts

Co-based catalysts are used in the LT-FTS process with syngas obtained from natural gas to obtain high molecular weight hydrocarbons (i.e., diesel fraction and waxes). Due to the high price of Co, catalysts are usually prepared as nanosized Co particles that are deposited onto inorganic supports with high surface areas. It is widely accepted that Co-metallic surfaces are the active phases for the FTS process. The optimum Co particle size is approximately 6 nm (Den Breejen et al. 2009). The synthesis of Co-based catalysts comprises several steps, including impregnation of the support with a Co precursor, calcination that produces

CoO (and/or Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, depending on the Co loading) and subsequent reduction to Co<sup>0</sup>. Nevertheless, the reduction of CoO is difficult, and the fraction of unreduced CoO could be 50% (or higher). In addition, large cobalt particles are formed when subjected to high reduction temperatures.

### Ruthenium-based catalysts

Ru, especially when deposited on rutile TiO<sub>2</sub>, is the most active catalyst for FTS, leading to the highest  $\alpha$  values (Carballo et al. 2011). Sergio Rojas et al. tested a B-doped Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst for FTS in a H<sub>2</sub>-PBMR concept. Ru/TiO<sub>2</sub> is a very stable catalyst for the FTS process, since CO dissociation occurs only at terrace sites via the H-assisted pathway instead of at the step-edge sites, which is responsible for the high initial FTS activity observed in the Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts (Liuzzi et al. 2016b). Ru can also be used as a promoter of Fe- or Co-based catalysts. Due to its high price and scarcity, Ru is not used commercially. Ru<sup>0</sup> is the active phase for the FTS reaction. The effect of the support is vital for the activity of Ru catalysts, and CO conversion rates of 150-800  $\mu\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{Ru}}/\text{s}$  are reported for Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/TiO<sub>2</sub>.

## **2.2. Role of promoters**

Oxides of K, Cu, light transition metals (Mn and Mg) or lanthanides (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>) and actinides (ThO<sub>2</sub>) are typical promoters for the FTS reaction with Fe-based catalysts. K is the most important promoter, as it neutralizes acid sites (hydrogenolysis) and blocks sites for hydrogenation. K also increases the propagation probability and enhances CO dissociation. To promote active phase reduction, promoters, such as Cu, Re, Ag, Au or Pt, are used. Sasol's commercial Co catalysts are promoted with Pt (0.05%) or Re, whereas Ru catalysts usually do not contain promoters (De Klerk and Maitlis 2013).



### 2.3. Support properties

Moderate-high surface area oxides, such as  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ , are the most commonly used materials; however, the use of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , zeolites, silica-alumina, carbonaceous materials and clays have also been reported (Storsæter et al. 2005, González Carballo et al. 2011). In principle, the support should allow for good metal dispersion ( $D \geq 10\%$ ) and avoid strong interactions with the metal phase, which will result in the formation of very stable mixed oxides (Co or Ru oxides) with the support (Iglesia et al. 1992). The concentration of acid sites should be low enough to avoid secondary reactions (cracking and/or isomerization of  $\text{C}_5^+$ ). The use of acidic supports, such as zeolites or silica alumina, is not recommended for the production of straight long chain paraffins, since acidity from the support enhances the production of short chain hydrocarbons. In fact, the acid groups of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  are partially neutralized (by thermal treatments) prior to catalyst synthesis. Other properties include high thermal stability for support regeneration treatments and high strength and mechanical resistance.

### 2.4. Poisoning and deactivation

Catalyst poisoning can occur due to poisons introduced with the feed and can damage the catalytic performance. S- and N-containing species should be completely removed from the syngas feed.  $\text{H}_2\text{S}:\text{H}_2$  ratios as low as 20-30 ppb decrease the activity of the FTS catalysts by 3-4 orders of magnitude. The presence of halogenated compounds also decreases the activity of the FTS catalysts. Several causes of catalyst deactivation have been observed (Bartholomew 2001). Among these causes, the formation of waxes and inactive carbons that block access to active sites are the most significant occurrences of catalyst deactivation (Mukkavilli et al. 1986). Regeneration via thermal treatment is possible. Co-based catalysts are more tolerant than Fe-based catalysts. The deactivation by

oxidation of the active Co nanoparticles during the FTS reaction is also well established in the literature (Fischer et al. 2014, Tsakoumis et al. 2017, Wolf et al. 2017).

### **3. Membranes for the Fischer-Tropsch reaction**

Two types of membranes are mainly used to improve the performance of conventional Fischer-Tropsch reactors. On the one hand, water separation membranes can selectively remove H<sub>2</sub>O molecules (the most abundant product from the FTS reaction) from the reaction chamber. As a result, the equilibrium is shifted toward the production of hydrocarbons, i.e., higher conversions can be attained. On the other hand, distributed feeding membranes, that is, membranes selective for H<sub>2</sub> or CO, can be used to control the concentration of the reactants along the reactor axis; they can be used to maintain a constant H<sub>2</sub>/CO ratio, which avoids unfavorable reactions, such as methane formation, and controls heat production in the FTS reaction (Rohde et al. 2005b).

#### **3.1. Membranes for water removal**

The permeation properties of a membrane are quantified using permeability and selectivity, which will depend on the membrane material and the operating conditions. Membranes for water vapor permeation can be classified into polymeric and inorganic membranes. Polymeric membranes are not suitable for the FTS process because they have a low temperature resistance; in addition, the organic compounds generated in the reaction could produce swelling, which decreases the selectivity, blocks the pores and decreases the permeation.

Inorganic membranes, such as silica, zeolite and carbon molecular sieve membranes (CMSMs), have been used for water gas separation. In addition, these membranes possess a unique anti-swelling feature at high feed water concentrations and organic compounds. Silica is one of the most attractive membranes, but it is not chemically stable in water and

alkaline solutions. The well-defined pore size and the hydrophilic properties of zeolites make them promising materials for water removal. The concept of a zeolite membrane reactor for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol has been proposed by several groups (for instance, see (Gorbe et al. 2018) and references therein), showing a high capacity for water removal. However, to the best of our knowledge, there is a lack of studies actually showing the role of the zeolite membrane reactor during the production of hydrocarbons or alcohols. In addition, zeolite membranes are expensive, and membranes without defects (mainly the spaces between the zeolite crystals) are very difficult to prepare (Kosinov et al. 2016). Therefore, in most cases, the obtained selectivities are in the range of Knudsen diffusion.

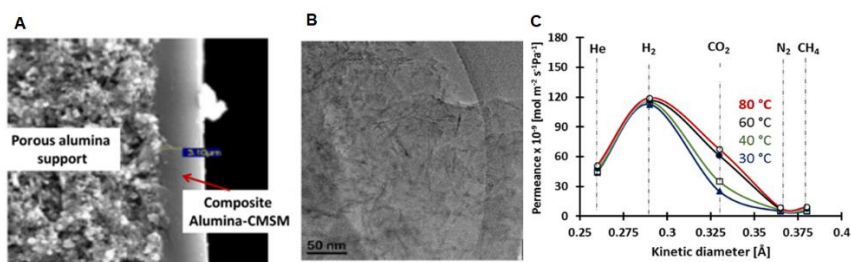
On the other hand, CMSMs have been considered the next generation of membrane technology (Llosa Tanco and Pacheco Tanaka 2016). In contrast to polymeric membranes, CMSMs present a unique feature of anti-swelling at high concentrations of feed water and organic compounds and high thermal and chemical stability (Okamoto et al. 1999, Xu et al. 2012). CMSMs are produced by the carbonization of a polymeric precursor under an inert atmosphere or vacuum. CMSMs have a unique microporous structure, which allows them to discriminate gas molecules by size and shape (Salleh and Ismail 2015). The gas separation performance of carbon membranes depends on the pore size and pore size distribution (PSD). The main feature of CMSMs is that their PSD and hydrophilicity can be tailored to suit a desired application. The pores in carbon membranes are formed by packing imperfections between ordered regions in the material, and the pores are described as slit-like with an idealized bimodal pore size distribution. The distribution consists of larger pores with sizes of 0.7-2 nm (known as micropores or galleries) connected by smaller pores with sizes < 0.7 nm (known as ultramicropores). The larger sized micropores provide higher permeation and sorption sites for strongly absorbable molecules, which

simultaneously decreases the passage of less adsorbing molecules (adsorption diffusion mechanism). Moreover, ultramicropores are responsible for the separation by the molecular sieving mechanism, where only molecules with a smaller size than the pore will permeate. The combination of these two transport mechanisms provides the high permeability and selectivity characteristics of these materials (Ismail and David 2001). The majority of the CMSMs reported in the literature are prepared by carbonization at temperatures higher than 750 °C with the objective of obtaining graphitized carbon structures, which form the pores. Depending on the polymer used, at that temperature, most of the functional groups are removed, which gives the pores a hydrophobic character; hydrophobic gases could be trapped in the pores, which considerably reduces the gas permeation. For water-selective membranes, the micropores should be hydrophilic.

The most common configuration of carbon membranes is tubular. Since permeation through membranes depends on the thickness and the partial pressure difference, very thin membranes (selective layer less than 5 µm) are required. Supported CMSMs are prepared by carbonizing thin polymer precursors on porous supports. Henis and Tripodi (Henis and Tripodi 1981) stated that it is rather difficult to achieve an adequate thin layer without pinholes when coating a porous support. Thus, several dipping-drying-carbonization cycles are required to obtain carbon membranes without defects.

For the first time, D.A. Pacheco and M. Llosa reported the preparation of a 3-µm-thick defect-free supported composite alumina-CMSM made from cheap polymer phenolic resin precursors (resol (Teixeira et al. 2011, Teixeira et al. 2012) and novolac (Tanco et al. 2015a, Tanco et al. 2015b)) on alumina tubes (200 nm pore size) in a one-dip-dry carbonization cycle (Figure 4A-B). Tanco et al. also reported that the pore size and pore size distribution and the pore hydrophilicity of the alumina-CMSM were adjusted by changing the carbonization temperature of the membrane. At

carbonization temperatures in the range of 450-700 °C, the pores were hydrophilic. Figure 4C shows the gas permeance of various gases as a function of the kinetic diameter and temperature obtained by Tecnia and TUE in the HyGrid project. It can be observed that the gas permeance increases as the gas decreases in size owing to the molecular sieving mechanism of permeation. Since the kinetic diameter of water is smaller than H<sub>2</sub> (0.26 and 0.29 nm, respectively), and it can be strongly adsorbed on hydrophilic pores (such as those developed at Tecnia), it is expected that the water permeance will be higher than that of H<sub>2</sub>. Very recently, this assumption was confirmed using water permeation tests performed with an alumina-CMSM at Tecnia in the MALTA project (Project). The H<sub>2</sub>O permeance obtained at 250 °C for a membrane carbonized at 600 °C was  $\sim 1.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ , which is approximately eight times higher than that for H<sub>2</sub> ( $\sim 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ). These results suggest that carbon molecular sieve membranes can be a good alternative for water removal in FTS membrane reactors.



**Figure 4.** Alumina-CMSM: (A) SEM image showing the selective layer and the porous alumina support (Reprinted from (Tanco et al. 2015b), Copyright (2015), with permission from Elsevier), (B) HRTEM images of the composite alumina-CMSM (Tanco et al. 2015b), (C) permeance of an alumina-CMSM as a function of the kinetic diameter of the gases and the temperature (unpublished results from HyGrid)

The separation of water molecules from hydrocarbons by the use of zeolite membranes has also been studied by Aoki et al. (Aoki et al. 2000).

These authors characterized type A zeolite membranes prepared by hydrothermal synthesis on a porous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tube. In this work, these authors studied the separation of water from different compounds, including hydrocarbons, between 35 and 200 °C. Hydrocarbon chains longer than  $\text{C}_2\text{H}_6$  did not permeate through the membrane. In addition, the affinity of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules for zeolitic and nonzeolitic pores reduced the permeability of hydrophobic permeates.

### 3.2. Hydrogen selective membranes

Hydrogen separation membranes may be classified into the following categories depending on the type of membrane materials (Gallucci et al. 2013): polymeric membranes, porous membranes, dense metal membranes and proton conducting membranes.

Microporous ceramic membranes are promising materials for high purity hydrogen production and separation. However, these membranes separate hydrogen by size exclusion; thus, selectivity is still limited compared to dense inorganic membranes.

To obtain high purity hydrogen permeate streams, dense metal membranes (mainly palladium alloys) and dense ceramic membranes are currently the most suitable materials due to their high hydrogen selectivity. The proton conducting membranes operate at >600 °C; thus, it is not possible to integrate them in FTS reactors (at 200–300 °C). On the other hand, Pd-based alloys usually function at moderate temperatures (300–500 °C) and are good candidates for FTS reactors. Hydrogen permeation through Pd-based membranes follows a solution-diffusion mechanism (Eichenauer 1967). The most important problem associated with the use of pure Pd membranes is the hydrogen embrittlement phenomenon. Performing FTS operations with hydrogen at a temperature below 300 °C and a pressure below 2 MPa leads to the nucleation of the  $\beta$ -hydride phase from the  $\alpha$ -phase, resulting in severe lattice strains. In this case, a pure palladium membrane becomes brittle after a few  $\alpha \leftrightarrow \beta$  cycles

(Hsieh). The use of palladium-silver alloy membranes can suppress this embrittlement phenomenon when working at temperatures lower than 300 °C (Okazaki et al. 2006), which would be the operating temperature for the FTS reaction.

Another important problem is palladium surface poisoning caused by sulfur compounds (Peters et al. 2016), CO (Murmura and Sheintuch 2018), H<sub>2</sub>O, chlorine, carbon, unsaturated hydrocarbons, etc (Gallucci et al. 2013). Some of these species are present in the FTS reaction, which affects the performance of the Pd-based membranes and, subsequently, the FTS membrane reactor.

As in the case of CMSMs described in section 3.1, since permeation through palladium-based membranes depends on the thickness and on the partial pressure difference, very thin membranes (selective layers less than 5 µm) are required. The selection of the support is of critical importance in the preparation of thin and defect-free palladium membranes. High surface roughness and the presence of large pores inhibit the deposition of thin palladium membranes. Asymmetric porous ceramic supports, exhibiting a gradual reduction in pore size from the bulk to the top layer, present a good surface quality to support very thin Pd-based membranes; however, the asymmetric porous ceramic supports are fragile. Currently, the commercially available ceramic supports are asymmetric tubes and capillaries/hollow fibers. Metallic supports are more robust than ceramic supports; however, the commercially available metallic supports, which are mainly tubular, have large pores, the pore size distribution is not uniform, and the surface quality is too low to be directly used as supports for very thin Pd membranes. For membranes in which both the selective layer and the support are metallic and that operate above the Tamman temperature (i.e., half the melting point temperature), interdiffusion of both metals occurs, reducing the permeation performance of the membrane (Mardilovich et al. 1998). To solve this problem and to improve the quality of the surface, an

intermetallic diffusion barrier layer is deposited between the metallic support and the metallic selective layer (Fernandez et al. 2016).

More specific information about palladium-based membranes and their applications can be found elsewhere (Yun and Oyama 2011, Gallucci et al. 2013, Arratibel Plazaola et al. 2017, Rahimpour et al. 2017, Peters and Caravella 2019).

#### **4. Membrane reactors for the Fischer-Tropsch reaction**

Fischer-Tropsch synthesis is a complicated exothermal three-phase process. The gas phase reactant molecules have to dissolve into the two-phase products (gas and liquid) before contacting the surface of the solid catalyst particles. In addition, the products should evaporate into the gas phase to vacate the catalyst bed. The mass transport within the flooded catalyst particle is much slower than that in the case of a two-phase process due to lower diffusivities in the liquid phase.

Many investigations have been performed to increase hydrocarbon production and decrease  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  formation during this FTS process. Accordingly, the main research efforts being undertaken are the synthesis and modification of new catalysts and changes in the FTS reactor configuration (Saeidi et al. 2014a, Saeidi et al. 2014b).

At the industrial scale (CtL and GtL processes), three main types of reactors are erected in FTS plants (Dry 2002b, Dry 2002a, Bartholomew and Farrauto 2006, Bartholomew and Farrauto 2011): fixed or packed bed reactors (PBRs), fluidized bed reactors (FBRs) and slurry bubble bed column reactors (SBCRs) (see Figure 5) (Guettel et al. 2008, Jess and Kern 2009, Saeidi et al. 2014a, Saeidi et al. 2014b, Saeidi et al. 2015).

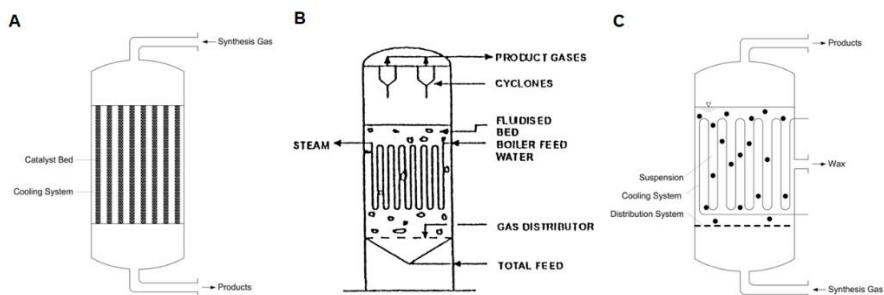
In PBRs, the catalyst is fixed, and there is no need for a subsequent catalyst separation stage. It is also easier to scale-up this type of reactor from a tube on the laboratory scale to a pilot plant on a commercial scale. Nevertheless, the main problem of conventional PBRs is the removal of the produced heat by the FTS reaction. This problem can be solved by a



multitubular reactor configuration that includes a cooling system between the tubes. The catalyst bed is placed inside the tubes, and the syngas enters from the top of the reactor in a plug-flow regime. The (cooling) water circulates in the shell side of the reactor to prevent the reactor from overheating.

In FBRs, a fluid is fed to the reactor and passed through the catalyst particles at high enough velocities to suspend the catalyst so that it behaves as a fluid. The particle size used in FBRs is usually on the order of hundreds of nanometers, while in packed-bed reactors, the particle size is larger than 1 mm.

The SBCRs are composed of a vertical vessel where the three phases are in contact: the gas reactant injected at the bottom of the reactor is in contact with the liquid phase of the products where the solid catalyst is in suspension. An internal heat-exchanger tube (bundle-type) with medium steam generation pressure allows heat extraction to occur. The gas products are evacuated at the top of the column, and the liquid/solid phase is laterally withdrawn. The catalyst is dispersed in heavy oil that is bubbling up through the slurry. A SBCR allow excellent heat removal and thus higher productivities, and it has the capacity to produce 17,000 bbl/day (or higher) of products.



**Figure 5.** Main types of FTS reactors: A) multitubular packed/fixed bed reactor (PBR), B) fluidized bed reactor (FBR) (Reprinted from (Dry 2002b), Copyright (2002), with permission from Elsevier), C) slurry bubble column reactor (SBCR) (Guettel et al. 2008).

FBRs are categorized as high-temperature Fischer-Tropsch reactors (HT-FTs), and they are not suitable for producing liquid-phase products because they may cause catalyst agglomeration and fluidization loss (Saeidi et al. 2014b). The FBR, either fixed bed or circulating bed configuration, in which the entrained catalyst is continuously fed through a loop, allows for more efficient heat removal and high-temperature operation; in addition, they are used for obtaining short chain olefins. On the other hand, the PBRs and SBCRs are categorized as low-temperature Fischer-Tropsch reactors (LT-FTs), and they are recommended for producing liquid-phase products on an industrial scale (Saeidi et al. 2015). A new class of small-scale and highly productive reactors has been introduced recently for small-scale FTS plants. Companies, such as Rentech, Syntroleum, Eni, Velocys and CompactGTL, have developed suitable fixed bed or slurry reactors for medium scales or distributed scales (Deshmukh et al. 2011). Due to their small size and modularity, microchannel reactors are a suitable option for addressing the challenges posed by the small-scale BtL process. Microchannel reactors have a high capacity to remove the tremendous amount of heat released during the FT synthesis reaction; therefore, it is possible to achieve high one-pass conversions by using optimized Co/SiO<sub>2</sub>-based catalysts. These reactors, which are commercialized by Velocys, are reported to increase catalyst productivity by 5-10 times vs using traditional slurry bed and fixed bed reactors.

However, neither conventional reactor completely solves the problems of heat (PBRs) nor mass transfer (SBCRs) (Atkinson 2010).

New concepts and different strategies are presently proposed to intensify the mass and heat transfer properties of multiphase reactors, such as innovative reactors based on membrane reactors (MRs) and others, due to several disadvantages of industrial reactor systems (Guettel et al. 2008, Hashim et al. 2011).

The current industrial problem of the trade-off between a high concentration of the active component and limitations of diffusion could be solved by using several types of membrane reactors to enhance the product yield/selectivity and to thermodynamically shift the reactions towards the products.

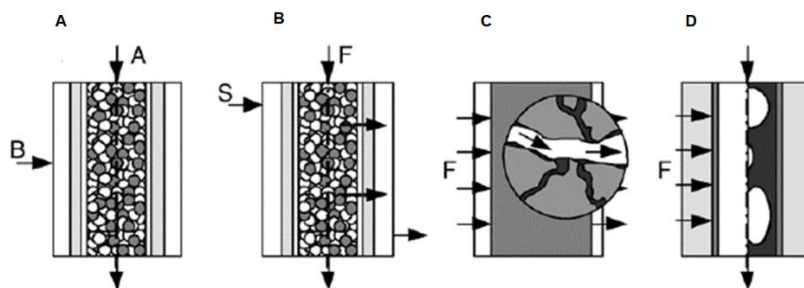
Recent developments in different applications of membrane reactors at the laboratory scale for the FTS process have been reported in the literature (Khassin 2005, Rohde et al. 2005b, Unruh et al. 2010). The concept behind membrane reactors is to shift the chemical equilibrium towards the desired product by selectively feeding or removing one (or several) components. Hence, the motivations for utilizing membrane applications are the higher specific production rates, increased catalyst lifetimes, and increased product selectivities. Thus, membrane reactors may have great potential, especially for future small- or medium-scale FTS units, e.g., for offshore applications and biomass-to-liquids (BTL) processes.

According to the functionality and properties of the membranes, they could play different roles in the FTS process. Four membrane reactor concepts for FTS have been reported in the literature (Rohde et al. 2005b, Guettel et al. 2008):

- Distributed reactant feeding
- In situ water removal
- Forced-through-flow
- Dual bed membrane reactor

Other research groups classified catalytic membrane reactors according to the type of membrane (permselective or non-permselective) and the catalyst location (inside or outside the membrane) (Tosti et al. 2008).

Figure 6 summarizes the published concepts for membrane applications in FTS reactors.



**Figure 6.** Membrane reactors for FT synthesis proposed in the literature. (A)

Distributed feeding of reactant B through the membrane and reaction with reactant A ( $A+B$ ); (B) in situ  $H_2O$  removal by a selective membrane, F: feed, S: sweep; (C) plug-through contactor membrane (PCM) with wide transport pores; (D) forced-through-flow membrane contactor, with product and heat removal by the circulated liquid product (Reprinted from (Rohde et al. 2005b), Copyright (2005), with permission from Elsevier).

The concepts of the distributed feeding and water removal have been assessed using different reactor configurations, as summarized in Table 3.

**Table 3.** Concepts of membrane applications in FT synthesis reactors (Reprinted from (Rohde et al. 2005b), Copyright (2005), with permission from Elsevier).

Nr	Concept	Reactor	Memb./support	Catalyst	X <sub>CO</sub>	S <sub>C2+</sub>	Y <sub>C2+</sub>
<b>1 (a)</b>	Distributed feeding	PBNMR	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ (*)	- (*)	- (*)
		PBCMR		ZSM-5/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- (**)	+ (**)	+ (**)
<b>1(b)</b>	Selective water removal	PBMR	Mordenite/ZSM-5 /silicalite/stainless steel	n.a.			
<b>1(b)</b>	Selective water removal + reactant distribution	PBMR	Si(OH) <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5K/Cu	+ (***)		+ (***)
<b>1(b)</b>	Selective water removal	PBMR	4A-zeolite /TiO <sub>2</sub> /stainless steel	n.a.			
<b>1(c1)</b>	Forced-through-flow catalytic membrane	CNMR	Porous catalyst/copper structure	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+	+
<b>1(c2)</b>	Forced-through-flow catalytic membrane	CNMR	Catalyst/γ-/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P/Pt-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	-	+

PBNMR: packed bed nonpermselective membrane reactor, PBMR: packed bed MR, CMR: catalytic MR, CNMR: catalytic nonpermselective MR.

(\*) CO fed across membrane

(\*\*) H<sub>2</sub> fed across membrane

(\*\*\*) based on CO<sub>2</sub>

#### 4.1. Distributed reactant feeding membrane reactor

As membrane reactors allow the controlled addition of one of the reactants into the reaction zone, their use leads to improved selectivity and better temperature control by distributed feeding.

The membranes could be either nonpermselective or permselective. For nonpermselective membranes, the pure reactant is fed across the

membrane at an adequate rate according to the membrane permeance. For the permselective membrane, a mixture of reactants is fed from one side of the membrane, and the reactant of interest permeates through the membrane; the chemical reaction is carried out on the other side of the membrane.

Hydrogen-selective membranes used as distributors allow the control of the  $H_2/CO$  ratio along the entire reactor length, so the optimal ratio is constant and unfavorable reactions are not promoted; thus, the selectivity of the process is enhanced. Moreover, this optimal  $H_2/CO$  ratio allows better temperature control. In general, the distribution of hydrogen with membranes can be used to enhance the selectivity to long-chain products, since the  $H_2/CO$  ratio remains constant along the reactor axis (Rohde et al. 2005b).

The commercialization of FTS technology is limited by features, such as selectivity towards the products of interest, catalyst deactivation and less-than-optimum thermal and carbon efficiency (Lu and Lee 2007), among other limitations. A good design of the reactor is a key factor for overcoming most of these issues, such as a reactor design to maintain an optimal and constant-through-flow of the catalytic bed  $H_2/CO$  ratio.

Biomass-derived syngas is usually a  $H_2$ -deficient syngas for the FTS process, i.e., the  $H_2/CO$  ratio is well below the optimum value of 2. Specifically, this ratio is 1 in woody biomass or black oil gasification-derived syngas (Brandberg et al. 2000, Ekbom et al. 2003). An external WGS unit is needed to adjust the  $H_2/CO$  ratio to the stoichiometric value ( $H_2/CO = 2$ ) prior to the FTS reaction unit in a BtL plant (Steynberg and Dry 2004). It is important to highlight that syngas production usually accounts for 50–70% of the total on-site capital cost of the process (Steynberg and Dry 2004, Rafati et al. 2017).

Thus, it is very important to research novel alternatives to conventional FTS reactors to increase the CO conversion and selectivity for desired

products when H<sub>2</sub>-deficient syngas, such as that syngas produced from biomass, is fed.

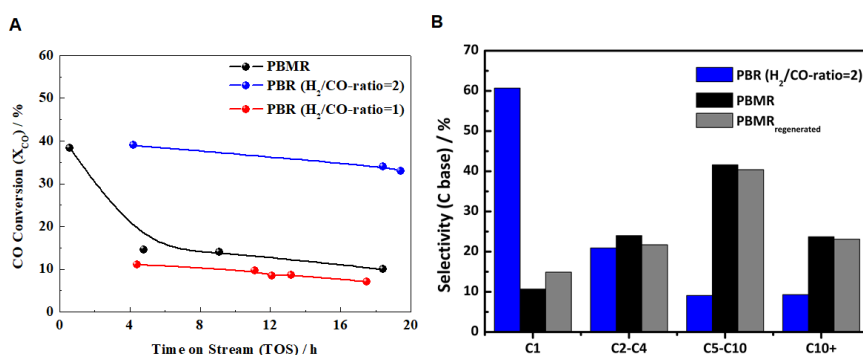
The concept of distributed feeding applied to the FTS process is based on an individual supply of H<sub>2</sub> and CO through a tubular membrane along the reactor axis. One of the reactants is fed through a tubular membrane, while the other reactant is fed through the catalyst bed located inside the membrane in a PBMR configuration. This FTS-MR has been proposed to control the heat production of the reaction, since the activity and product selectivity depend significantly on the H<sub>2</sub>/CO-ratio in the case of Co-based catalysts. Through this concept, it is possible to minimize the CO-depletion phenomenon in the catalyst bed and positively affect the gas phase composition in the feed. This concept can be realized by the integration of a highly H<sub>2</sub> permselective membrane into the reaction compartment. The performance of this MR strongly depends on the membrane permeation properties.

Several groups (Guillou et al. 2004, Forghani et al. 2009, Elekaei et al. 2011) showed that the gasoline fuel yield must be increased by using a hydrogen permselective membrane reactor. The reported results show the influence of the H<sub>2</sub>/CO ratio on product selectivity. With CO as the feed gas and H<sub>2</sub> as the distributed reactant, the H<sub>2</sub>/CO ratio remains extremely high along the reactor axis. Hence, the inhibition of the FTS reaction rate due to CO remains low, and increased conversions were measured compared to the conversions measured in the conventional reactor. However, the formation of long-chain hydrocarbons is not favored, and C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbons were mainly recovered as products due to the high inhibition of CO (i.e., poisoning).

The concept of H<sub>2</sub> distribution feeding for FTS membrane reactors with H<sub>2</sub>-permselective thin Pd-Ag-based supported membranes and very active Ru-based catalysts has recently been demonstrated experimentally (Liuzzi et al. 2016a). Higher C<sub>5+</sub> and lower C<sub>1</sub> products were obtained with the H<sub>2</sub>-distributed membrane FTS reactor compared

with a fixed bed reactor working under the same experimental conditions (Figure 7). This result is very interesting, but the operating conditions should be considered to avoid possible membrane damage due to embrittlement at lower temperatures. This phenomenon can be suppressed by using Pd-Ag membranes with high Ag contents.

On the other hand, it was reported that wax formation in the reaction zone may reduce  $H_2$  permeation through the membrane due to its blockage, which consequently decreases the level of CO conversion over time. Other species, such as CO, may also have a negative effect on the membrane and membrane reactor performance.



**Figure 7.** (A) CO conversion at 553 K vs time on stream with a RuB1Ti catalyst in a PBMR ( $H_2/CO=1$ )<sub>perm</sub> (black color) and regenerated (open circles), PBR with  $H_2/CO=2$  (blue color) and  $H_2/CO=1$  (red color),  $P=1$  MPa,  $GHSV= 7500$  mL<sub>CO+H<sub>2</sub></sub>/g<sub>cat</sub>/h and  $\Delta P^i_{H_2}=0.35$  MPa. (B) Product selectivity for PBR  $H_2/CO=2$  (blue bars), PBMR (black bars) and PBMR after thermal regeneration (green bars) during the first hours of reaction. (Reprinted from [67], Copyright (2016), with permission from Elsevier).

#### 4.2. In situ water removal membrane reactor

Extractive membranes can contribute to improving the FTS reaction yield by selectively removing water, which is the main byproduct, from the reaction. The presence of the produced water vapor is detrimental to the overall efficiency of the reaction. High water vapor partial pressure can



lead to accelerated Fe and Co catalyst deactivation, increase the water-gas shift activity, decrease the partial pressure of the reactants and minimize the residence time by dilution (Espinoza et al. 2000). Due to this effect, conventional FTS reactors present a relatively low CO conversion. H<sub>2</sub>O removal leads to the following advantages: increased reaction rates by the higher partial pressures, reduced byproduct formation, lower energy requirements, possible heat integration and higher catalyst lifetime.

The concept of in situ H<sub>2</sub>O removal can be realized by the integration of a highly permselective membrane into the reaction compartment, i.e., a slurry, packed or fluidized bed reactor. High driving forces across the membrane are increased by a sweep gas at a high flow rate and decreased pressure. Reactor performance strongly depends on the permselectivity and hydrothermal and mechanical stability of the membrane (Rohde et al. 2005b). For in situ H<sub>2</sub>O removal, high H<sub>2</sub>O permeances and high permselectivities are essential for membrane applications (Rohde 2011). There are various references to in situ dehydration in FTS reactions.

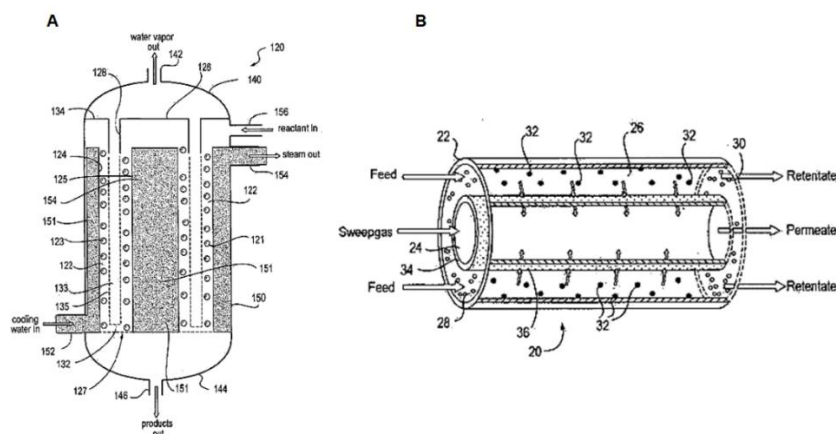
One example is the U.S. Patent No. 6,403,660 (Espinoza et al. 2002). This patent describes the use of slurry or fluidized beds to produce hydrocarbons by the FTS reaction. In the case of the slurry bed, a water permselective membrane is placed in the slurry to remove the water that is produced. In the fluidized bed, a membrane for water removal is used inside the catalyst bed. This membrane removes water from the bed during the reaction, and a significant increase in conversion was reported (95.9% of H<sub>2</sub>+CO conversion for the membrane removing 90% of the water in the reactor and 58.8% H<sub>2</sub>+CO conversion for the conventional FTS reactor (without membranes)).

On the other hand, negative effects of water on iron- and cobalt-based Fischer-Tropsch processes were discussed; thus, the selective extraction of water from the Fischer-Tropsch reaction has the potential to offer

considerable advantages, such as higher production rates per reactor volume and longer catalyst lifetime due to better catalyst protection from reoxidation and mechanical degradation during operation.

Rohde et al. (Rohde et al. 2005b, Rohde et al. 2005a, Ronde et al. 2006) proposed a fixed bed reactor with a silica membrane or a ceramic supported polymer (CSP) membrane with an iron catalyst. The use of an inert membrane packed bed reactor with a TEOS-coated ceramic membrane did not offer enough selectivity for water removal under FTS reaction conditions. This issue was improved using H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (3/1) as the sweep gas, but the total carbon conversion remained low.

In the U.S. patent No. 20090170964 by Chevron (Najafi et al. 2009), a fixed bed membrane reactor is presented (Figure 8). The reactor is a packed bed with an integrated water permselective membrane. The zeolite membrane used allows for the selective removal of the water produced from the reaction zone to be used as a permeate stream.

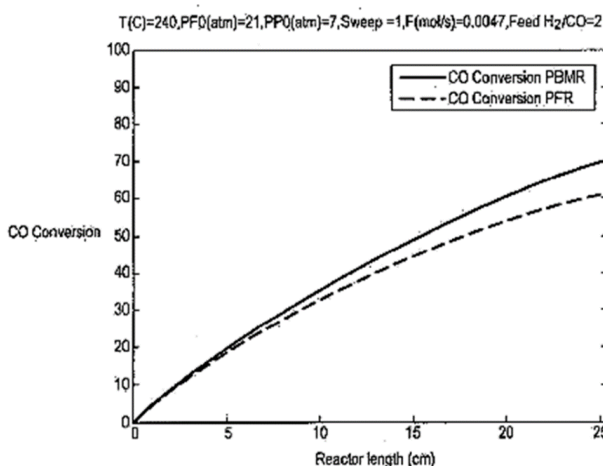


**Figure 8.** Packed bed membrane reactor by Chevron (Najafi et al. 2009).

The pressure in the reaction zone is 5-40 bar, and the temperature is 180-220 °C for cobalt-based catalysts and approximately 250-280 °C for iron-based catalysts. The pressure within the inner membrane tube is maintained at a much lower pressure than that in the reaction zone where

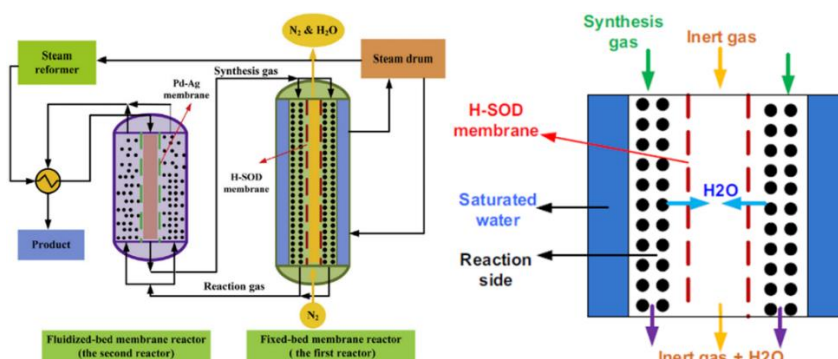
the FTS reaction takes place. The molar ratio of the syngas feed ( $H_2/CO$ ) is 2:1.

With the utilization of the membrane, the CO conversion is 10% higher than that of conventional reactors (Figure 9).



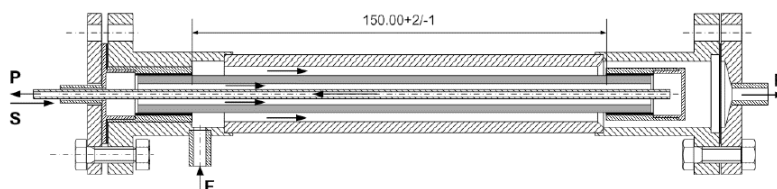
**Figure 9.** Comparison of CO conversion in a packed bed reactor with and without a membrane by Chevron (Najafi et al. 2009).

M.R. et al. (Rahimpour et al. 2011) developed a novel dual-type reactor concept for FTS reactions (Figure 10). This configuration is composed of a fixed bed water permselective hydroxy sodalite (H-SOD) membrane reactor and a fluidized bed hydrogen permselective membrane reactor. The results obtained with this novel configuration show that the gasoline yield is higher than that of the conventional reactor. It has been reported that the (H-SOD) zeolite-like membrane exhibits a very high selectivity of water to hydrogen and good thermal and mechanical stability.



**Figure 10.** H-SOD membrane reactor for the FTS process (Reprinted from (Rahimpour et al. 2011), Copyright (2011), with permission from Elsevier).

ECN has developed and patented a membrane reactor uniquely designed for sealing a membrane with the reactor shell (Figure 11). To fix the stainless steel parts to the membrane tube, compressed carbon gaskets are applied. With this system, high temperatures and a reducing atmosphere can be applied. The FTS reaction tests were carried out with a new ceramic supported polymer (CSP) membrane provided by ECN (Rohde 2011). The experimental results of the FTS reaction demonstrate that the  $\text{CO}_2$  conversion and the hydrocarbon yield can be increased significantly by the application of a permselective hydrophilic membrane in combination with an active FTS catalyst. Furthermore, the  $\text{CO}_2$  conversion is accelerated with low  $\text{H}_2\text{O}$  partial pressures because both the  $\text{CO}_2/\text{CO}$  shift and the FTS reaction rates are increased.



**Figure 11.** ECN membrane reactor (F: feed; R: retentate; S: sweep; P: permeate) (Rohde 2011).

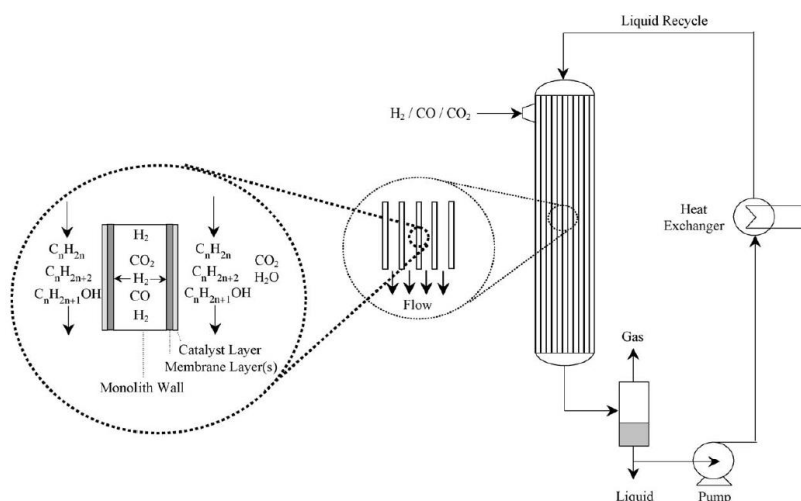
The use of membranes in the FTS process for removing water from the reaction zone has become more relevant in recent years due to the benefits it provides. Among others, the principal benefits are the acceleration of the reaction rate and the improvement in the catalyst life. It seems that the zeolite membrane could be the selected membrane to fulfill this proposal, but other membranes, such as CMS, can be a good option. However, there are no commercially available membranes with sufficient high permeability, selectivity and stability for continuously removing water in an FTS process (Rohde et al. 2005b, Rohde 2011).

As discussed in section 3.1, to date, there have been no successful results reported in the literature concerning the separation of water and hydrocarbons through membranes in the FTS process. In other reactions using membrane reactors for water removal, e.g., in the synthesis of methyl tert-butyl ether (Salomón et al. 2000), mordenite- and NaA-based membranes have been characterized to study the selectivity of H<sub>2</sub>O separation from the different hydrocarbons present in the reaction. In that work, it was observed that the separation selectivity is inversely proportional to the polarity of the studied molecules (MeOH, TBA, MTBE, IB, and H<sub>2</sub>O). Thus, the water separation selectivity at 90 °C was H<sub>2</sub>O/IB > H<sub>2</sub>O/MTBE > H<sub>2</sub>O/TBA > H<sub>2</sub>O/MeOH. However, when increasing the temperature by 10 °C, the selectivity towards water separation decreases.

#### **4.3. Forced-through-flow membrane reactor**

In the forced-through-flow concept, a pressure difference is applied across the catalytic membrane. The catalyst is incorporated in the porous structure of a membrane, and the reactants of the FT synthesis reaction are generally forced through the membrane with a short contact time; thus, intensive mixing occurs in the pore system. In the literature, two different forced-through catalytic membrane reactor concepts for the FTS process were proposed (Bradford et al. 2005, Khassin 2005, Khassin et al. 2005).

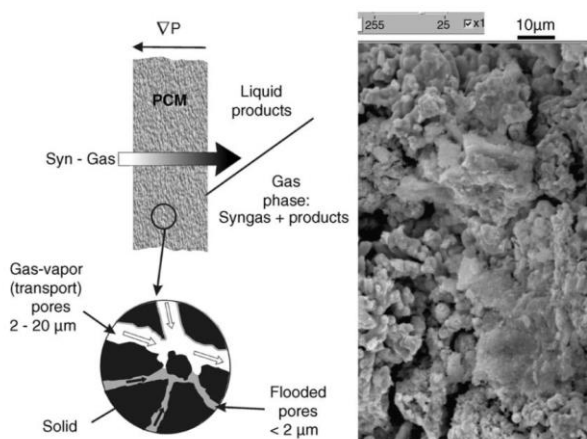
The first concept is based on a mesoporous ceramic honeycomb monolith whose channels are coated with layers of a microporous ceramic membrane and an FTS catalyst (see Figure 12). The syngas is fed from the shell side and forced to flow through the membrane and catalyst layers. The membrane is impermeable to the produced hydrocarbons, which can be withdrawn from the tube side (Bradford et al. 2005).



**Figure 12.** Monolith loop membrane reactor concept for the FTS process (Reprinted from (Bradford et al. 2005), Copyright (2005), with permission from Elsevier).

The other approach addresses the problem of efficient heat removal and is based on using a catalytic membrane with a high of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst load and a high thermal conductivity. The tubular catalytic membranes present a distinct three-modal pore distribution. Large pores (3-7 μm) exist throughout the membrane and enable high permeation rates. The transport pores are interconnected by narrower pores that will be filled with the liquid product due to capillary forces. The feed gas stream is forced through the membrane either inwards or outwards in the radial direction (see Figure 13). The main advantages of the so-called plug-through contactor membranes (PCMs) are the high space-time yields

under flat temperature profiles, the high selectivity towards heavy hydrocarbons and the high heat conductivity. However, the PCM concept has significant drawbacks, such as the large reactant streams that need to be recycled, the relatively low reactor volume to catalyst amount ratio and the difficulties in the exchange of the catalyst (Khassin 2005, Khassin et al. 2005).



**Figure 13.** Scheme and SEM image of the pore-through contactor membrane (PCM) (Reprinted from (Khassin et al. 2005), Copyright (2005), with permission from Elsevier).

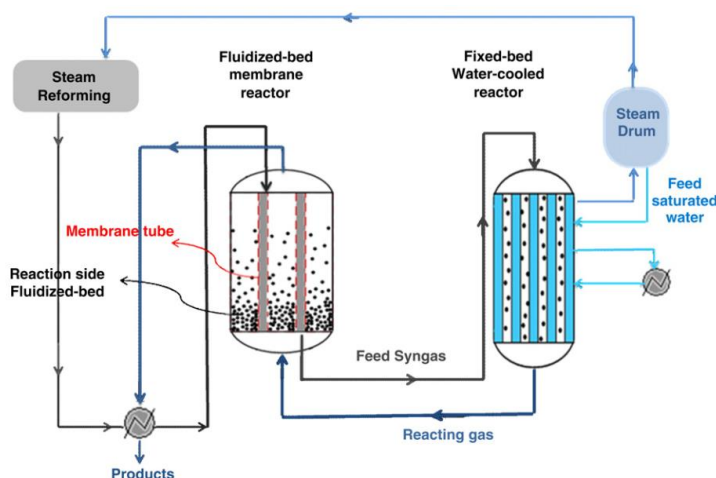
In this kind of membrane reactor, high molecular weight products are expected to fill the pores of the membrane during the FTS reaction. Fritsch et al. proposed a periodic flow to purge the liquid products for isobutene dimerization in a flow-through membrane reactor (Fritsch et al. 2004).

#### 4.4. Dual bed membrane reactors

Several research groups have focused on the modeling and optimization of Fischer-Tropsch synthesis using dual bed reactors.

A novel dual bed reactor strategy with a hydrogen-permselective membrane was proposed for Fischer-Tropsch synthesis (see Figure 14). A dual-type reactor is a shell and tube heat exchanger reactor in which the first reactor, a water-cooled reactor, is combined in series with the

second reactor, a synthesis gas-cooled reactor. The cold feed synthesis gas is preheated inside the tubular membranes of the fluidized bed reactor and then fed into the tubes of the water-cooled reactor, which is an isothermal reactor, and the chemical reactions are initiated by the catalyst. In this stage, the synthesis gas is partly converted to hydrocarbons. The reacting gas leaving the water-cooled reactor is directed into the shell side of the gas-cooled reactor in countercurrent mode with the synthesis gas flowing inside the tubular membranes and the hydrogen permeating through the membrane to the shell side where the reactions are completed. According to the simulation results, the dual-type membrane reactor showed an increase of approximately 45% in the gasoline yield and a decrease in CO<sub>2</sub> formation (which is an important environmental aspect) compared to the conventional fixed bed reactor (Rahimpour and Elekaei 2009).

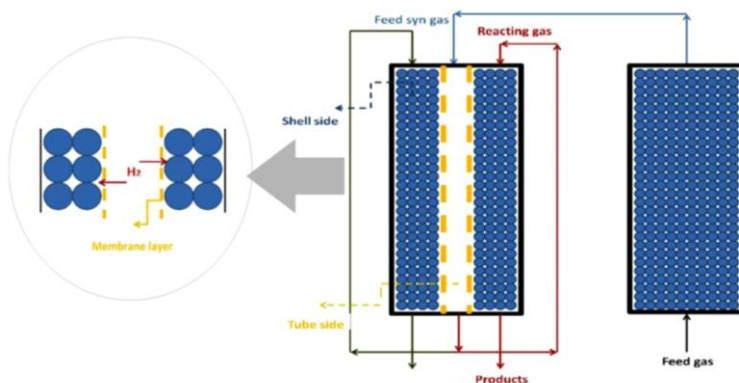


**Figure 14.** Scheme of a dual-type membrane reactor for the Fischer-Tropsch synthesis process (Reprinted from (Rahimpour and Elekaei 2009), Copyright (2009), with permission from Elsevier).

On the other hand, there is another approach in which two consecutive reactors are combined to convert methane to heavy hydrocarbons: one reactor is used for the oxidative coupling of methane (OCM) and the other



reactor is used for the Fischer-Tropsch synthesis reaction (Müller-Langer et al.) (see Figure 15) (Ghareghashi et al. 2013a, Ghareghashi et al. 2013b). In the OCM reactor, the synthesis gas and  $C_{2+}$  are produced and fed to the FTS reactor, where it converts CO and  $H_2$  to heavy hydrocarbons. In this second FTS reactor, hydrogen selective membranes are included to allow the continuous addition of hydrogen to the FTS reaction medium. Simulations were performed to compare a fixed bed reactor with a membrane reactor for the FTS reaction. The mathematical model showed that the  $C_{5+}$  yields were improved, and the amounts of  $CH_4$  and  $CO_2$  byproducts were reduced by the use of a countercurrent  $H_2$  permselective membrane FTS reactor in sequence after the OCM reactor. In cocurrent and countercurrent reactors, there was an increase in the  $C_{5+}$  yields compared to those achieved using the conventional reactor.



**Figure 15.** Scheme of two consecutive reactors: OCM reactor and FTS membrane reactor (Reprinted from (Ghareghashi et al. 2013a), Copyright (2013), with permission from Elsevier).

## 5. Conclusions and future trends

In this review, an extensive overview of membrane materials and membrane reactors for the FTS process is presented. This technology can be used in the BtL process for the production of clean second-generation liquid biofuels and chemicals for the transportation sector.

The different types of conventional FTS reactors show mass and heat transfer limitations. To overcome these limitations, integrating membrane reactors into the reactors is an interesting alternative to explore. In addition, these novel reactors are some of the most efficient reactors for increasing the CO conversion and adjusting the FTS reaction product distribution. The most studied FTS membrane reactors are the hydrogen distributive and water removal configurations; in both cases, the CO conversion is increased compared to using conventional reactors. For the hydrogen distributive configuration, the Pd-Ag alloy membranes are currently the best option; in addition, it has been demonstrated that higher C<sub>5+</sub> and lower C<sub>1</sub> products can be obtained in this configuration compared with a fixed bed reactor working under the same experimental conditions. For configurations focusing on water removal, zeolite membranes have been widely studied, but it is difficult to prepare defect-free membranes. On the other hand, carbon molecular sieve membranes can be a good alternative for this configuration.

In addition to the distributive and extractive configurations, other membrane reactor configurations have been described: forced-through-flow, zeolite encapsulated catalyst and dual bed membrane reactors. These configurations showed an increase in the desired product yield (i.e., C<sub>5+</sub>) and a decrease in unfavorable product yield (i.e., CO<sub>2</sub>) compared to conventional reactors.

Although there are still some challenges to overcome in bringing this technology to the market, membrane reactors have great potential for application in FTS reactors.

## 6. Acknowledgments

Project ENE2016-77055-C3-3-R from the Ministerio de Economía y Competitividad is acknowledged.

In addition, the authors would also like to thank the Membrane Technology and Process Intensification department and the Sustainable

Chemistry department at Tecnalia, the Group of Energy and Sustainable Chemistry at CSIC and the Chemical Engineering and Environmental Department at the University of the Basque Country for their support.

## 7. References

- Velocys - Biorefineries, (n.d.), from: <https://www.velocys.com/projects/>
- Aoki K, K Kusakabe and S Morooka. Separation of gases with an A-type zeolite membrane. Industrial and Engineering Chemistry Research 2000; 39: 2245-2251.
- Arratibel Plazaola A, D Pacheco Tanaka, M Van Sint Annaland and F Gallucci. Recent advances in Pd-based membranes for membrane reactors. Molecules 2017; 22: 51.
- Atkinson D. Fischer-Tropsch reactors for biofuels production: new technology needed! Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy 2010; 4: 12-16.
- Bartholomew C H. Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General 2001; 212: 17-60.
- Bartholomew C H and R J Farrauto. Fischer Tropsch Synthesis. New Jersey: John Wiley & Sons Inc. 2006: 398-472.
- Bartholomew C H and R J Farrauto. Fundamentals of industrial catalytic processes. John Wiley & Sons, 2011
- Bradford M C J, M Te and A Pollack. Monolith loop catalytic membrane reactor for Fischer-Tropsch synthesis. Applied Catalysis A: General 2005; 283: 39-46.
- Brandberg Å, H Hjortsberg, B Saevbark, T Ekbom, C-J Hjerpe and I Landaelv. BioMeeT-Planning of biomass based methanol energy combine-Trollhättan region-Final report. Ecotrafic R&D AB, available for download at the Internet site of Ecotrafic, [www.ecotrafic.se](http://www.ecotrafic.se) 2000;

- Bridgwater A V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel* 1995; 74: 631-653.
- Carballo J M G, J Yang, A Holmen, S García-Rodríguez, S Rojas, M Ojeda and J L G Fierro. Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer–Tropsch Synthesis. *Journal of catalysis* 2011; 284: 102-108.
- Dahmen N, E Dinjus, T Kolb, U Arnold, H Leibold and R Stahl. State of the art of the bioliq® process for synthetic biofuels production. *Environmental progress & sustainable energy* 2012; 31: 176-181.
- De Klerk A. Environmentally friendly refining: Fischer–Tropsch versus crude oil. *Green Chemistry* 2007; 9: 560-565.
- De Klerk A. Fischer–Tropsch fuels refinery design. *Energy & Environmental Science* 2011; 4: 1177-1205.
- De Klerk A and P M Maitlis. What Can We Do with Fischer–Tropsch Products? *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks* 2013; 81-105.
- Den Breejen J P, P B Radstake, G L Bezemer, J H Bitter, V Frøseth, A Holmen and K P De Jong. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis. *Journal of the American Chemical Society* 2009; 131: 7197-7203.
- Deshmukh S R, A L Y Tonkovich, K T Jarosch, L Schrader, S P Fitzgerald, D R Kilanowski, J J Lerou and T J Mazanec. Scale-Up of Microchannel Reactors For Fischer–Tropsch Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010; 49: 10883-10888.
- Deshmukh S R, A L Y Tonkovich, J S McDaniel, L D Schrader, C D Burton, K T Jarosch, A M Simpson, D R Kilanowski and S LeViness. Enabling cellulosic diesel with microchannel technology. *Biofuels* 2011; 2: 315-324.
- Dry M E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today* 2002a; 71: 227-241.

- Dry M E (2002b). The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 Catal Today 71 (3–4) 227–241.
- Eichenauer W. FA Lewis: The Palladium Hydrogen System. Academic Press, London and New York 1967. 178 Seiten, 87 Abbildungen. Preis: 45 s. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 1967; 71: 1160-1161.
- Ekblom T, M Lindblom, N Berglin and P Ahlvik. Technical and commercial feasibility study of black liquor gasification with methanol/DME production as motor fuels for automotive uses-BLGMF. Nykomb Synergetics AB, Chemrec, Volvo, Ecotrafic, OKQ8, STFi 2003;
- Elekaei H, A A Forghani and M R Rahimpour. A comparative study of two H<sub>2</sub>-redistribution strategies along the FT reactor using H<sub>2</sub>-permselective membrane. International Journal of Energy Research 2011; 35: 321-335.
- Espinoza R L, E Du Toit, J Santamaria, M Menendez, J Coronas and S Irusta. Use of membranes in Fischer-Tropsch reactors. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier. 130, 2000: 389-394.
- Espinoza R L, J M Santamaria, M A Menendez, J Coronas and S Irusta (2002). Production of hydrocarbons, Google Patents.
- Fernandez E, J A Medrano, J Melendez, M Parco, J L Viviente, M van Sint Annaland, F Gallucci and D A P Tanaka. Preparation and characterization of metallic supported thin Pd–Ag membranes for hydrogen separation. Chemical Engineering Journal 2016; 305: 182-190.
- Fischer F and H Tropsch. The preparation of synthetic oil mixtures (synthol) from carbon monoxide and hydrogen. Brennstoff-Chem 1923; 4: 276-285.
- Fischer N, B Clapham, T Feltes, E van Steen and M Claeys. Size-Dependent Phase Transformation of Catalytically Active

Nanoparticles Captured In Situ. Angewandte Chemie International Edition 2014; 53: 1342-1345.

- Flach B, S Lieberz, M Rondon, B Williams and C Teiken. EU Biofuels Annual 2015 NL5028. Global Agricultural Information Network, Washington, DC 2015;
- Forghani A A, H Elekaei and M R Rahimpour. Enhancement of gasoline production in a novel hydrogen-permselective membrane reactor in Fischer–Tropsch synthesis of GTL technology. international journal of hydrogen energy 2009; 34: 3965-3976.
- Foscolo P U (2012). The Unique project - integration of gasifier with gas cleaning and conditioning system. Int. Semin. Gasif., Sweden.
- Fritsch D, I Randjelovic and F Keil. Application of a forced-flow catalytic membrane reactor for the dimerisation of isobutene. Catalysis Today 2004; 98: 295-308.
- Gallucci F, M V S Annaland, K Gallucci and P U Foscolo. Bioenergy - Intensified Biomass Utilization. 2015; 3839-3386.
- Gallucci F, E Fernandez, P Corengia and M van Sint Annaland. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. Chemical Engineering Science 2013; 92: 40-66.
- Ghareghashi A, S Ghader and H Hashemipour. Theoretical analysis of oxidative coupling of methane and Fischer Tropsch synthesis in two consecutive reactors: Comparison of fixed bed and membrane reactor. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2013a; 19: 1811-1826.
- Ghareghashi A, S Ghader, H Hashemipour and H R Moghadam. A comparison of co-current and counter-current modes for Fischer–Tropsch synthesis in two consecutive reactors of oxidative coupling of methane and Fischer–Tropsch. Journal of Natural Gas Science and Engineering 2013b; 14: 1-16.

- Gill S S, A Tsolakis, K D Dearn and J Rodríguez-Fernández. Combustion characteristics and emissions of Fischer–Tropsch diesel fuels in IC engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 2011; 37: 503-523.
- González Carballo J M, E Finocchio, S García, S Rojas, M Ojeda, G Busca and J L G Fierro. Support effects on the structure and performance of ruthenium catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Science and Technology* 2011; 1: 1013-1023.
- Gorbe J, J Lasobras, E Francés, J Herguido, M Menéndez, I Kumakiri and H Kita. Preliminary study on the feasibility of using a zeolite A membrane in a membrane reactor for methanol production. *Separation and Purification Technology* 2018; 200: 164-168.
- Guettel R, U Kunz and T Turek. Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* 2008; 31: 746-754.
- Guillou L, S Léonard, V Le Courtois and D Vanhove (2004). Fischer-Tropsch synthesis in membrane reactor.
- H. Hofbauer H K. Success stories in biomass gasification. *Handb. Biomass Gasif. BTG Biomass Technology Group BV*. 2005: 115–161.
- Hashim S M, A R Mohamed and S Bhatia. Catalytic inorganic membrane reactors: present research and future prospects. *Reviews in Chemical Engineering* 2011; 27: 157-178.
- Henis J M S and M K Tripodi. Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach. *Journal of Membrane Science* 1981; 8: 233-246.
- Herranz T, S Rojas, F J Pérez-Alonso, M Ojeda, P Terreros and J L G Fierro. Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of hydrocarbons from synthesis gas. *Journal of Catalysis* 2006; 243: 199-211.

- Hsieh H P Inorganic membrane reactors—a review.
- Iglesia E, S L Soled and R A Fiato. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. *Journal of Catalysis* 1992; 137: 212-224.
- Ismail A F and L I B David. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *Journal of membrane science* 2001; 193: 1-18.
- Jarosch K, B Yang, S Fitzgerald, R Taha, T Mazanec and A Tonkovich (2008). Reduced complexity in the representation of Fischer-Tropsch chemistry.
- Jess A and C Kern. Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* 2009; 32: 1164-1175.
- Kaidi, (n.d.), from: <http://www.kaidi.fi/>
- Khassin A A. Catalytic membrane reactor for conversion of syngas to liquid hydrocarbons. *Energeia* 2005; 16: 1-3.
- Khassin A A, A G Sipatrov, T M Yurieva, G K Chermashentseva, N A Rudina and V N Parmon. Performance of a catalytic membrane reactor for the Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis today* 2005; 105: 362-366.
- Kosinov N, J Gascon, F Kapteijn and E J M Hensen. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science* 2016; 499: 65-79.
- Lappas A A, D K Iatridis and I A Vasalos. Production of liquid biofuels in a fluid catalytic cracking pilot-plant unit using waxes produced from a biomass-to-liquid (BTL) process. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2011; 50: 531-538.
- Lin Y-C, W-J Lee, T-S Wu and C-T Wang. Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and



paraffinic fuel blends on engine accumulated mileage test. Fuel 2006; 85: 2516-2523.

- Liuzzi D, F Pérez Alonso, J L G Fierro, S Rojas, F van Wijk, I Roghair, M v S Annaland, E Fernandez, J Viviente and D A P Tanaka. Catalytic membrane reactor for the production of biofuels. Catalysis today 2016a; 268: 37-45.
- Liuzzi D, F Pérez Alonso, F J García García, F Calle Vallejo, J L G Fierro and S Rojas. Identifying the time-dependent predominance regimes of step and terrace sites for the Fischer–Tropsch synthesis on ruthenium based catalysts. Catalysis Science & Technology 2016b; 6: 6495-6503.
- Lødeng R, L Hannevold, H Bergem and M Stöcker. Catalytic hydrotreatment of bio-oils for high-quality fuel production. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. Elsevier. 2013: 351-396.
- Lu Y and T Lee. Influence of the Feed Gas Composition on the Fischer-Tropsch Synthesis in Commercial Operations. Journal of Natural Gas Chemistry 2007; 16: 329-341.
- Llosa Tanco M and D Pacheco Tanaka. Recent advances on carbon molecular sieve membranes (CMSMs) and reactors. Processes 2016; 4: 29.
- Maitlis P M and A de Klerk. New Directions, Challenges, and Opportunities. Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks 2013; 337-358.
- Mardilovich P P, Y She, Y H Ma and M H Rei. Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support. AIChE journal 1998; 44: 310-322.
- Mukkavilli S, C V Wittmann and L L Tavlarides. Carbon deactivation of Fischer-Tropsch ruthenium catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 1986; 25: 487-494.

- Müller-Langer F, A Gröngröft, S Majer, S O’Keeffe and M Klemm. Options for biofuel production—status and perspectives. Transition to Renewable Energy Systems. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2013; 523-553.
- Murmura M A and M Sheintuch. Permeance inhibition of Pd-based membranes by competitive adsorption of CO: Membrane size effects and first principles predictions. Chemical Engineering Journal 2018; 347: 301-312.
- Nacken M, L Ma, S Heidenreich and G V Baron. Performance of a catalytically activated ceramic hot gas filter for catalytic tar removal from biomass gasification gas. Applied Catalysis B: Environmental 2009; 88: 292-298.
- Najafi B F, C L Kibby, S X Song and D Chinn (2009). Membrane reactor with in-situ dehydration and method for using the same, Google Patents.
- Ogunkoya D and T Fang. Engine performance, combustion, and emissions study of biomass to liquid fuel in a compression-ignition engine. Energy conversion and management 2015; 95: 342-351.
- Okamoto K-i, S Kawamura, M Yoshino, H Kita, Y Hirayama, N Tanihara and Y Kusuki. Olefin/paraffin separation through carbonized membranes derived from an asymmetric polyimide hollow fiber membrane. Industrial & engineering chemistry research 1999; 38: 4424-4432.
- Okazaki J, D A P Tanaka, M A L Tanco, Y Wakui, F Mizukami and T M Suzuki. Hydrogen permeability study of the thin Pd–Ag alloy membranes in the temperature range across the  $\alpha$ – $\beta$  phase transition. Journal of Membrane Science 2006; 282: 370-374.
- Peters T and A Caravella. Pd-based Membranes. Overview and Perspectives. MDPI - Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019

- Peters T A, M Stange, P Veenstra, A Nijmeijer and R Bredesen. The performance of Pd–Ag alloy membrane films under exposure to trace amounts of H<sub>2</sub>S. *Journal of membrane science* 2016; 499: 105-115.
- MALTA Project, (n.d.), from: <https://www.maltaproiektua.es/>
- Ptasiński K J. Efficiency of Biomass Energy: An Exergy Approach to Biofuels, Power, and Biorefineries. 2016
- Rabou L P L M, R W R Zwart, B J Vreugdenhil and L Bos. Tar in biomass producer gas, the Energy research Centre of the Netherlands (ECN) experience: an enduring challenge. *Energy & Fuels* 2009; 23: 6189-6198.
- Rafati M, L Wang, D C Dayton, K Schimmel, V Kabadi and A Shahbazi. Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding. *Energy conversion and management* 2017; 133: 153-166.
- Rahimpour M R and H Elekaei. A comparative study of combination of Fischer–Tropsch synthesis reactors with hydrogen-permselective membrane in GTL technology. *Fuel processing technology* 2009; 90: 747-761.
- Rahimpour M R, A Mirvakili and K Paymooni. A novel water perm-selective membrane dual-type reactor concept for Fischer–Tropsch synthesis of GTL (gas to liquid) technology. *Energy* 2011; 36: 1223-1235.
- Rahimpour M R, F Samimi, A Babapoor, T Tohidian and S Mohebi. Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2017; 121: 24-49.
- Rapagnà S, N Jand, A Kiennemann and P U Foscolo. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and bioenergy* 2000; 19: 187-197.

- Rohde M P. In-situ H<sub>2</sub>O Removal Via Hydrophilic Membranes During Fischer-Tropsch and Other Fuel Related Synthesis Reactions. KIT Scientific Publishing, 2011
- Rohde M P, D Unruh and G Schaub. Membrane Application in Fischer-Tropsch Synthesis to Enhance CO<sub>2</sub> Hydrogenation. Industrial & Engineering Chemistry Research 2005a; 44: 9653-9658.
- Rohde M P, D Unruh and G Schaub. Membrane application in Fischer-Tropsch synthesis reactors—Overview of concepts. Catalysis today 2005b; 106: 143-148.
- Ronde M P, G Schaub, J F Vente and H M Van Veen (2006). Fischer-Tropsch synthesis with in-situ H<sub>2</sub>O removal by a new hydrophilic membrane - An experimental and modelling study. DGMK Tagungsbericht.
- Saeidi S, N A S Amin and M R Rahimpour. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products—A review and potential future developments. Journal of CO<sub>2</sub> utilization 2014a; 5: 66-81.
- Saeidi S, M T Amiri, N A S Amin and M R Rahimpour. Progress in reactors for high-temperature Fischer-Tropsch process: determination place of intensifier reactor perspective. International Journal of Chemical Reactor Engineering 2014b; 12: 639-664.
- Saeidi S, M K Nikoo, A Mirvakili, S Bahrani, N A S Amin and M R Rahimpour. Recent advances in reactors for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis: process intensification perspective. Reviews in Chemical Engineering 2015; 31: 209-238.
- Salomón M A, J Coronas, M Menéndez and J Santamaría. Synthesis of MTBE in zeolite membrane reactors. Applied Catalysis A: General 2000; 200: 201-210.
- Salleh W N W and A F Ismail. Carbon membranes for gas separation processes: Recent progress and future perspective. Journal of Membrane Science and Research 2015; 1: 2-15.

- Steynberg A P and M E Dry (2004). Steynberg, AP Fischer–Tropsch Technology, Elsevier Amsterdam.
- Storsæter S, Ø Borg, E A Blekkan and A Holmen. Study of the effect of water on Fischer–Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts. Journal of Catalysis 2005; 231: 405-419.
- Swain P K, L M Das and S N Naik. Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011; 15: 4917-4933.
- Tanco M A L, D A P Tanaka and A Mendes. Composite-alumina-carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and boehmite. Part II: Effect of the carbonization temperature on the gas permeation properties. International Journal of Hydrogen Energy 2015a; 40: 3485-3496.
- Tanco M A L, D A P Tanaka, S C Rodrigues, M Texeira and A Mendes. Composite-alumina-carbon molecular sieve membranes prepared from novolac resin and boehmite. Part I: Preparation, characterization and gas permeation studies. International Journal of Hydrogen Energy 2015b; 40: 5653-5663.
- Teixeira M, M Campo, D A Tanaka, M A Tanco, C Magen and A Mendes. Carbon–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ag composite molecular sieve membranes for gas separation. Chemical Engineering Research and Design 2012; 90: 2338-2345.
- Teixeira M, M C Campo, D A P Tanaka, M A L Tanco, C Magen and A Mendes. Composite phenolic resin-based carbon molecular sieve membranes for gas separation. Carbon 2011; 49: 4348-4358.
- Tosti S, A Basile, L Bettinali, F Borgognoni, F Gallucci and C Rizzello. Design and process study of Pd membrane reactors. International Journal of Hydrogen Energy 2008; 33: 5098-5105.
- Triantafyllidis K, A Lappas and M Stöcker. The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. Newnes,

2013

- Tsakoumis N E, J C Walmsley, M Rønning, W van Beek, E Rytter and A Holmen. Evaluation of reoxidation thresholds for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported cobalt catalysts under Fischer–Tropsch synthesis conditions. *Journal of the American Chemical Society* 2017; 139: 3706-3715.
- Unruh D, K Pabst and G Schaub. Fischer– Tropsch synfuels from biomass: maximizing carbon efficiency and hydrocarbon yield. *Energy & Fuels* 2010; 24: 2634-2641.
- Wolf M, H Kotzé, N Fischer and M Claeys. Size dependent stability of cobalt nanoparticles on silica under high conversion Fischer– Tropsch environment. *Faraday discussions* 2017; 197: 243-268.
- Xu J, Y Yang and Y-W Li. Recent development in converting coal to clean fuels in China. *Fuel* 2015; 152: 122-130.
- Xu L, M Rungta, M K Brayden, M V Martinez, B A Stears, G A Barbay and W J Koros. Olefins-selective asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes for hybrid membrane-distillation processes for olefin/paraffin separations. *Journal of membrane science* 2012; 423: 314-323.
- Yun S and S T Oyama. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review. *Journal of membrane science* 2011; 375: 28-45.
- Zennaro R, M Ricci, L Bua, C Querci, L Carnelli and A d'Arminio Monforte. Syngas: The Basis of Fischer–Tropsch. *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*. 2013: 17-51.

## Conclusiones generales

En esta Tesis Doctoral se ha estudiado la reacción de Fischer-Tropsch con catalizadores basados en Ru, en reactores convencionales de lecho fijo y de membrana escala laboratorio. Las conclusiones generales que se obtienen de este estudio, son:

- La reacción de Fischer-Tropsch con catalizadores de Ru tiene lugar en dos tipos de **centros activos**, en los que se dan mecanismos de reacción distintos que **dependen del régimen de la reacción**, transitorio o estacionario.
  - Se ha estudiado, tanto teórica como experimentalmente, la naturaleza de los sitios activos presentes en las nanopartículas de Ru empleadas para la disociación de CO y su evolución durante el curso de la reacción Fischer-Tropsch. La disociación de CO tiene lugar en los catalizadores de Ru, en escalones y terrazas simultáneamente, de forma directa durante las primeras horas de reacción, cuando la reacción se encuentra en régimen o estado transitorio, mientras que sólo los sitios de terrazas están activos en estado estacionario, en los cuales la disociación de CO se lleva a cabo de forma asistida por H\*.
  - Los sitios de escalón (sitios B5) son mucho más activos que los sitios de terraza en la FTS, ya que la disociación directa de CO produce especies C\* y O\* tan fuertemente adsorbidas en la superficie del Ru que son incapaces de participar en la FTS en estado estacionario.
- El uso de **reactores de membrana** de lecho fijo en la Síntesis Fischer-Tropsch para la alimentación distribuida de H<sub>2</sub> permiten la

**intensificación del proceso** y por tanto una mejora de la productividad del mismo.

- El uso de del PBMR con alimentación distribuida de  $H_2$  triplicó la selectividad hacia los hidrocarburos de alto peso molecular en comparación con el reactor convencional de lecho fijo, observándose también una disminución de la selectividad a metano con el PBMR.
- La elevada selectividad a hidrocarburos de mayor peso molecular obtenida con el reactor de membrana, compromete la permeabilidad de la membrana de Pd/Ag debido al taponamiento del tubo cerámico por las ceras producidas. Se ha demostrado que este proceso se puede revertir de manera eficiente aplicando un tratamiento térmico bajo una corriente de  $H_2$  diluido en He (15 % vol.  $H_2$ ) a 300 °C. Tras el tratamiento térmico, se alcanzan los mismos valores de permeabilidad de la membrana y de actividad del catalizador que antes del bloqueo de la membrana por las ceras.
- El empleo del método de reducción-precipitación para la preparación de catalizadores de Ru, Ru-M/ $Al_2O_3$  (M= Co o Fe), ha logrado obtener catalizadores con un alto grado de **enriquecimiento superficial de Ru** y una mejora de la actividad catalítica en la FTS.
  - El catalizador Ru-Co/ $Al_2O_3$  preparado por el método de reducción-precipitación, con 1 % de Ru y 5,8 % de Co, muestra cinco veces mayor conversión de CO que la obtenida con el catalizador Ru/ $Al_2O_3$  preparado por impregnación a humedad incipiente con 3 % de Ru. El método de reducción-precipitación permite aumentar la concentración de la superficie de Ru permitiendo una disminución de la carga de metales, mejorando su actividad.



- El catalizador Ru-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado también por el método de reducción-precipitación, con 1 % de Ru y 5,5 % de Fe, también exhibe tasas de conversión de CO y de producción de -CH<sub>2</sub>- más altas que Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero la evolución del Fe a lo largo de la reacción FT hacia óxido de Fe, activo en la reacción WGS, hizo disminuir la actividad FT a favor de una creciente producción de CO<sub>2</sub>. Esto es debido a que el Fe se segrega hacia la superficie del catalizador a medida que avanza la reacción.

# ANEXO 1. SÍMBOLOS, LETRAS GRIEGAS Y ACRÓNIMOS

## Lista de símbolos

au	Arbitral units
$d_g$	Diámetro de grano del catalizador
$d_{hkl}$	Distancia interplanar
$\Delta H_0$	Entalpía de formación en condiciones normales
I	Intensidad
$L_{LC}$	Longitud del lecho catalítico
$N_A$	Número de Avogadro
$P_0$	Presión de saturación de $N_2$ a 77 K
$S_{BET}$	Superficie específica
$S_i$	Selectividad hacia el producto i
ua	Unidades arbitrarias
$V_{ads}$	Volumen de gas adsorbido
$V_m$	Volumen de la monocapa

$X_{CO}$               Conversión de CO

$Z$                   Número atómico

### **Lista de símbolos en letras griegas**

$\alpha$                   Probabilidad de crecimiento de la cadena

$\varphi$                   Fracción molar

$\varepsilon$                   Coeficiente de extinción

$\lambda$                   Longitud de onda incidente

$\tau$                   Tiempo de residencia

$\theta$                   Ángulo de incidencia

### **Lista de acrónimos**

1G/2G biofuels              Biocombustibles de 1<sup>a</sup>/2<sup>a</sup> generación

BE                          Energía de ligadura (binding energy)

BET                          Brunauer-Emmett-Teller

BtL                          Biomass-to-liquid

CE                          Comunidad Europea

CMSMs                      Carbon molecular sieve membranes

CNF	Carbon nanofiber
CtL	Coal-to-liquid
DME	Dimetiléter
DRIFT	Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier
DTG	Derivada del perfil del análisis termogravimétrico
ETBE	Etil tert-butil éter
FBR	Fluidized bed reactor
FID	Detector de ionización de llama
FTS	Fischer-Tropsch Synthesis
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
FWMH	Full width at middle height
GEI	Gases de efecto invernadero
GHG	Greenhouse gases
GHSV	Gas hourly space velocity
GLP	Gas licuado de petróleo
GN	Gas natural
GtL	Gas-to-liquid

HC	Hydrocarbons
HT-FTS	High-temperature FTS
HVOs	Hydrotreated vegetable oils
IR	Espectroscopia infrarroja
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LT-FTS	Low-temperature FTS
LPG	Liquid petroleum gas
MR	Membrane reactor
MS	Espectrometría de masas
MT-FTS	Medium-temperature FTS
MTBE	Metil tert-butil éter
NMR	Resonancia magnética nuclear
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
OCM	Oxidative coupling of methane
PBR	Fixed or packed bed reactor
PBMR	Packed bed membrane reactor
PM	Particulate matter

PSD	Pore size distribution
SBCR	Slurry bubble bed column reactor
SoA	State-of-the-art
TCD	Detector de conductividad térmica
TGA	Análisis termogravimétrico
TOF	Turnover frequency
TOS	Time on stream
WGS	Water-gas shift
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
XtL	X: coal, natural gas, biomass or municipal solid waste to liquids
XRD	Difracción de rayos X

## **ANEXO 2. DOCUMENTO DE ACTIVIDADES**



ÜñÜ/ ÿ Üÿÿ Ö«| | | ±±  
Ð±¹®³ ÿ ¼» Ü±¼±®¼» »² Ì «³ ¼ÿ ß° ¼ÿ¼ÿ

Nombre	Departamento	Entidad
Ü®² ¼¾¼ ÖK7 Ð7®  ß ±² K±		»ª»K¼ ÿ¼±®
Í »® ± Á ±¼KÓ«/ ±		»ª»K¼ ÿ¼±®

**Actividad:** ÜKÿ² ¼ÿK¼» ²ª»K¼ ÿ¼ÿ² »² ¼²» «K»"®² ¼®K± »K° ÿ/ ±'»K¼» ®¼±±¼¼±° ®K¼ ± ð «³ ¼ÿÿ ß° ¼ÿ¼ÿ

Descripción:	
Curso académico	î õï ëñ ê
Universidad o Entidad:	
Mención Internacional:	Ö±
Mención Industrial:	Ö±
Número de horas	ð
Estado:	Ð±° «»Kÿ ÿ¼° ¼¼ÿ

**Actividad:** »° ÿ®¼ÿ² ¼» K»² ¼ÿ®K K±®» »'°®¹ ®K±¼» 'ÿ ²ª»K¼ ÿ¼ÿ²

Descripción:	
Curso académico	î õï ëñ ê
Universidad o Entidad:	
Mención Internacional:	Ö±
Mención Industrial:	Ö±
Número de horas	ð
Estado:	Ð±° «»Kÿ ÿ¼° ¼¼ÿ

**Actividad:** Ü'ÿ³¼®¼ÿ² ¼» ®¼ÿ¼®K° «³¼¼ÿ¼»K»² ®ªKÿK¼»² ³¼ÿKð «³ ¼ÿÿ ß° ¼ÿ¼ÿ

Descripción:	
Curso académico	î õï ëñ ê
Fechas:	ðî ñ î ñ õï ë ó í ñ î ñ õï ë
Universidad o Entidad:	»K¼ ± ¼» Ýÿ? K K\$ Ð»±¼»³ «³ ¼ÿ óÝí »Ý
País:	ÜK° ÿ/ ÿ
Mención Internacional:	Ö±
Mención Industrial:	Ö±
Número de horas	ð
Estado:	Ð±° «»Kÿ ÿ¼° ¼¼ÿ
Observaciones:	Ðª¼¼ÿ² »² Ýÿ? K K  ±¼ÿ\$ óÖ«    ÜðB7®  ð³ ±² K± ÜÜÜ»® ÜÜÜ» ±¼Kí ðªÿ² É ¼¼ ÜÜÜ ±¹, ÿ®»-ÿ ð Üÿÿÿ »³ ¼®² » ®¼¼®±®¼ » ®¼¼¼±² ±°¼¼°«»K°Ýÿÿ'Í ±¼ÿ\$ðî õï ë

**Actividad:** Ü'ÿ³¼®¼ÿ² ¼» ®¼ÿ¼®K° «³¼¼ÿ¼»K»² ®ªKÿK¼»² ³¼ÿKð «³ ¼ÿÿ ß° ¼ÿ¼ÿ

Descripción:	
Curso académico	î õï ëñ ê
Universidad o Entidad:	
Mención Internacional:	Ö±
Mención Industrial:	Ö±
Número de horas	ð
Estado:	Ð±° «»Kÿ ÿ¼° ¼¼ÿ



Actividad:  $\beta K \bar{K} \gamma^2 \frac{1}{2} \bar{\iota} K \rangle^3 \bar{\iota} \oplus K \frac{1}{4} \gamma^2 a \rangle K \bar{\gamma} \iota \frac{1}{2} \gamma^2 \S \bar{n} \frac{1}{4} \frac{1}{2} \bar{r} \rangle^2 \bar{\iota} \frac{1}{2} \gamma^2 \frac{1}{2} \rangle^2 \bar{\gamma} \frac{1}{2} \bar{\iota} \bar{d} \langle \bar{3} \frac{1}{2} \bar{\iota} \beta^{\circ} \frac{1}{2} \bar{\iota} / \bar{\iota} \div$

Descripción:	
Curso académico	$\uparrow \delta \bar{\iota} \bar{e} \bar{n} \bar{e}$
Universidad o Entidad:	
Mención Internacional:	$\bar{O} \pm$
Mención Industrial:	$\bar{O} \pm$
Número de horas	$\delta$
Estado:	$\bar{D} \oplus^{\circ} \langle \rangle K \bar{\iota} \iota \frac{1}{4}^{\circ} \bar{\iota} \frac{1}{4}$

Actividad:  $\beta K \bar{K} \gamma^2 \frac{1}{2} \bar{\iota} K \iota \frac{1}{2} \oplus K \rangle K^{\circ} \rangle \frac{1}{2} \bar{\gamma} \bar{\iota} \frac{1}{4} K \bar{d} \langle \bar{3} \frac{1}{2} \bar{\iota} \beta^{\circ} \frac{1}{2} \bar{\iota} / \bar{\iota} \div$

Descripción:	$\bar{\iota} \gamma \frac{1}{2} \gamma \frac{1}{4} K \frac{1}{4} \beta^2 ? \bar{\gamma} K K \S \bar{\gamma} \iota \bar{Q} \frac{1}{4} \bar{e} \bar{\iota} \frac{1}{2} \gamma^2 \frac{1}{4} \bar{O} \iota \gamma \bar{Q} \bar{\iota} \rangle K \acute{O} \bar{O} - \frac{1}{4} \iota \pm \times \times$
Curso académico	$\uparrow \delta \bar{\iota} \bar{e} \bar{n} \bar{e}$
Fechas:	$\bar{\iota} \bar{\gamma} \bar{n} \bar{e} \bar{n} \bar{\iota} \bar{e} \acute{O} \bar{\iota} \bar{\iota} \bar{n} \bar{e} \bar{n} \bar{\iota} \bar{e}$
Universidad o Entidad:	$\bar{\gamma} \pm^2 K \bar{e} \bar{\iota} \langle \rangle \oplus \bar{e} \frac{1}{4} \times^a \rangle K \bar{\gamma} \iota \frac{1}{2} \gamma^2 \rangle K \bar{\gamma} \gamma^2 \bar{\gamma} \frac{1}{2} K$
País:	$\bar{U} K^{\circ} \bar{\iota} / \iota$
Mención Internacional:	$\bar{O} \pm$
Mención Industrial:	$\bar{O} \pm$
Número de horas	$\delta$
Estado:	$\bar{D} \oplus^{\circ} \langle \rangle K \bar{\iota} \iota \frac{1}{4}^{\circ} \bar{\iota} \frac{1}{4}$

Actividad:  $\beta K \bar{K} \gamma^2 \frac{1}{2} \bar{\iota} K \iota \frac{1}{2} \oplus K \rangle K^{\circ} \rangle \frac{1}{2} \bar{\gamma} \bar{\iota} \frac{1}{4} K \bar{d} \langle \bar{3} \frac{1}{2} \bar{\iota} \beta^{\circ} \frac{1}{2} \bar{\iota} / \bar{\iota} \div$

Descripción:	
Curso académico	$\uparrow \delta \bar{\iota} \bar{e} \bar{n} \bar{e}$
Universidad o Entidad:	
Mención Internacional:	$\bar{O} \pm$
Mención Industrial:	$\bar{O} \pm$
Número de horas	$\delta$
Estado:	$\bar{D} \oplus^{\circ} \langle \rangle K \bar{\iota} \iota \frac{1}{4}^{\circ} \bar{\iota} \frac{1}{4}$

Actividad:  $\beta K \bar{K} \gamma^2 \frac{1}{2} \bar{\iota} \iota \frac{1}{2} \bar{f}^1 \oplus K \pm K \bar{O}^2 \gamma \oplus \iota \frac{1}{2} \gamma^2 \iota \rangle K \S^2 \iota \frac{1}{2} \gamma^2 \iota \rangle K \bar{d} \langle \bar{3} \frac{1}{2} \bar{\iota} \beta^{\circ} \frac{1}{2} \bar{\iota} / \bar{\iota} \div$

Descripción:	
Curso académico	$\uparrow \delta \bar{\iota} \bar{e} \bar{n} \bar{e}$
Universidad o Entidad:	
Mención Internacional:	$\bar{O} \pm$
Mención Industrial:	$\bar{O} \pm$
Número de horas	$\delta$
Estado:	$\bar{D} \oplus^{\circ} \langle \rangle K \bar{\iota} \iota \frac{1}{4}^{\circ} \bar{\iota} \frac{1}{4}$

Actividad:  $\beta K \bar{K} \gamma^2 \frac{1}{2} \bar{\iota} K \iota \frac{1}{2} \oplus K \rangle K^{\circ} \rangle \frac{1}{2} \bar{\gamma} \bar{\iota} \frac{1}{4} K \bar{d} \langle \bar{3} \frac{1}{2} \bar{\iota} \beta^{\circ} \frac{1}{2} \bar{\iota} / \bar{\iota} \div$

Descripción:	$\bar{O} \iota^2 \gamma^{\circ} \langle \iota \frac{1}{2} \gamma^2 \S \bar{U} \rangle K \gamma^2 \frac{1}{4} \bar{\iota} \rangle K \bar{\gamma} \bar{K} \pm K$
Curso académico	$\uparrow \delta \bar{\iota} \bar{e} \bar{n} \bar{e}$
Fechas:	$\bar{\iota} \bar{\gamma} \bar{n} \bar{\iota} \bar{n} \bar{\iota} \bar{e} \acute{O} \bar{\iota} \bar{\gamma} \bar{n} \bar{\iota} \bar{n} \bar{\iota} \bar{e}$
Universidad o Entidad:	$\bar{U} \rangle K \gamma^2 \S \bar{E} \iota \pm \bar{Q} \iota \frac{1}{2} \gamma^2 \gamma^2 \bar{\gamma}^1 \bar{Q} \gamma^1 \bar{4} \gamma^{\circ} \bar{\gamma} \rangle^2 \bar{e} \bar{\iota} \bar{d} \bar{d}$
País:	$\bar{U} K^{\circ} \bar{\iota} / \iota$
Mención Internacional:	$\bar{O} \pm$
Mención Industrial:	$\bar{O} \pm$
Número de horas	$\delta$
Estado:	$\bar{D} \oplus^{\circ} \langle \rangle K \bar{\iota} \iota \frac{1}{4}^{\circ} \bar{\iota} \frac{1}{4}$

Actividad:  $\beta K \bar{K} \gamma^2 \frac{1}{2} \bar{\iota} \iota \frac{1}{2} \bar{f}^1 \oplus K \pm K \bar{O}^2 \gamma \oplus \iota \frac{1}{2} \gamma^2 \iota \rangle K \S^2 \iota \frac{1}{2} \gamma^2 \iota \rangle K \bar{d} \langle \bar{3} \frac{1}{2} \bar{\iota} \beta^{\circ} \frac{1}{2} \bar{\iota} / \bar{\iota} \div$

Descripción:	$\bar{\iota} \gamma^{\circ} \pm K \pm \times \gamma \oplus \iota \frac{1}{2} \gamma^2 \iota \rangle^2 \bar{\gamma} \iota \gamma^{\circ} \bar{\gamma} K K^{\circ} \iota \bar{Q} \gamma \iota \bar{U}^2 \rangle \bar{Q} \bar{\gamma} \bar{O}^3 \gamma^{\circ} \bar{\iota} \S \bar{\iota} \langle \bar{3} \frac{1}{4} \bar{\iota} \pm K \gamma^2 \gamma^4 \rangle$
Curso académico	$\uparrow \delta \bar{\iota} \bar{e} \bar{n} \bar{e}$
Fechas:	$\delta \acute{e} \bar{n} \bar{\gamma} \bar{n} \bar{\iota} \bar{e} \acute{O} \delta \bar{\gamma} \bar{n} \bar{\gamma} \bar{n} \bar{\iota} \bar{e}$
Universidad o Entidad:	$\beta K \pm \frac{1}{2} \iota \gamma^2 \bar{U} K^{\circ} \bar{\iota} / \iota \pm \iota \frac{1}{4} \gamma^{\circ} \bar{O} \gamma \bar{e}^1 \rangle^2 \pm$
País:	$\bar{U} K^{\circ} \bar{\iota} / \iota$





Mención Internacional:	Ò±
Mención Industrial:	Ò±
Número de horas	ì ò
Estado:	Ð±° «»K¿ ¿½° ¿½¿

**Actividad:** Û¿³±@¿½² ¼» Ƨ¿½ƧK° «³⁄₄²¿¿K»² @ªK¿K½²-Ƨ¹²Kđ «³ ³½¿½° ³½¿½±

Descripción:	« Í Ƨ Ý±² ¼±²²¹ ±°ÝÑí ð¿½ Í §²¹ ¿K½«¿¹ ¿ » Í §²¿ »KK±°Ò »¿ ¿²±´
Curso académico	í ðí ðñ í
Fechas:	í çñí ñ ðí í ó í í ñí ñ ðí í
Universidad o Entidad:	ÝÑÓÍ ÕÕÑ Í ÈÐÕÍ «ÑÍ ÕÕ ÕÈÕÍ Í ÕßÝ«ÑÕÍ Ý«ÕÍ Ƨ«ßÍ
Mención Internacional:	Ò±
Mención Industrial:	Ò±
Número de horas	ò
Estado:	Ð±° «»K¿ ¿½° ¿½¿

**Actividad:** Û¿³±@¿½² ¼» Ƨ¿½ƧK° «³⁄₄²¿¿K»² @ªK¿K½²-Ƨ¹²Kđ «³ ³½¿½° ³½¿½±

Descripción:	Í «ð ð ã Û» ±@Ý±²Ý¿¿¿KK@¿ , Ƨ , Í « K«@¿½ ½²½²-@¿²² ±@¿K½»@¿ @ªK½ K§²¿ »KK
Curso académico	í ðí ðñ í
Fechas:	í çñçñ ðí ð ó ðèñí ñ ðí í
Universidad o Entidad:	« KƧ± ¼» Ý¿¿¿KK§Ð»@»±-«³ ³½ óÝí «ý
Mención Internacional:	Ò±
Mención Industrial:	Ò±
Número de horas	ò
Estado:	Ð±° «»K¿ ¿½° ¿½¿

**Actividad:** Û¿³±@¿½² ¼» Ƨ¿½ƧK° «³⁄₄²¿¿K»² @ªK¿K½²-Ƨ¹²Kđ «³ ³½¿½° ³½¿½±

Descripción:	Í Ƨ§±°½¿¿¿KƧ³⁄₄¹³ °±KƧ²² ±@¿ » ¼@½²K§²¿ »KK±°½³ »¿ §´ »¿ »@±³ ÝÑí ð¿½ K§²¹ ¿K
Curso académico	í ðí ðñ í
Fechas:	ðí ñèñ ðí ð ó í í ñ ðñ ðí ð
Universidad o Entidad:	« KƧ± ¼» Ý¿¿¿KK§Ð»@»±-«³ ³½ óÝí «ý
País:	Ûª ¿ ¿
Mención Internacional:	Ò±
Mención Industrial:	Ò±
Número de horas	ò
Estado:	Ð±° «»K¿ ¿½° ¿½¿

**Actividad:** Û¿³±@¿½² ¼» Ƨ¿½ƧK° «³⁄₄²¿¿K»² @ªK¿K½²-Ƨ¹²Kđ «³ ³½¿½° ³½¿½±

Descripción:	« ½@¿K²¹ ¼³ »¿ §´ »¿ »@±³½²² ±@³ ³½³ ¿K@¿@»½³¹ ¿Kª¿ K±@Ƨ²² »² , ¿²½³¼³¹³ »¿ §´ »¿ »@
Curso académico	í ðí ðñ í
Fechas:	ðèñèñ ðí ð ó í çñçñ ðí ð
Universidad o Entidad:	
Mención Internacional:	Ò±
Mención Industrial:	Ò±
Número de horas	ò
Estado:	Ð±° «»K¿ ¿½° ¿½¿

**Actividad:** Û¿³±@¿½² ¼» Ƨ¿½ƧK° «³⁄₄²¿¿K»² @ªK¿K½²-Ƨ¹²Kđ «³ ³½¿½° ³½¿½±

Descripción:	ß¹¿¿²½K²³ ³³ ³@² »K¿²¼³ »³ ³@² » @¿½±@±@¿ » ÛK½»@¿ @ªK½ K§²¿ »KK°@½KK±@¿²°«»´ °@½³½²² óí »ª»@
Curso académico	í ðí ðñ í
Fechas:	ðí ñ ðñ ðí ç ó í í ñí ñ ðí ð
Universidad o Entidad:	« KƧ± ¼» Ý¿¿¿KK§Ð»@»±-«³ ³½ óÝí «ý
País:	Ûª ¿ ¿
Mención Internacional:	Ò±
Mención Industrial:	Ò±
Número de horas	ò



Actividad:  $\beta\kappa\bar{\kappa}\gamma^2\frac{1}{2}\bar{\iota}\frac{1}{2}\mathfrak{f}^1\oplus\mathbb{K}\pm\delta^2\rightarrow\oplus\iota'\frac{1}{2}\bar{\pi}^2\iota'\rangle\mathbb{K}\S^2\iota'\frac{1}{2}\bar{\pi}^2\iota'\rangle\mathbb{K}\mathfrak{d}\langle\mathfrak{z}\frac{1}{2}\iota\beta^\circ\frac{1}{2}\bar{\iota}\frac{1}{2}\iota^+$

Descripción:	$\acute{\epsilon}\neg\mathfrak{x}\rightarrow\oplus\iota^{\neg 2}\iota'\dot{\gamma}\pm^1\oplus\mathbb{K}\pm^2\dot{\gamma}\iota\bar{\iota}\S\mathbb{K}\mathfrak{u}\oplus\pm\oplus^{\sigma 2}\rangle\oplus\mathbb{K}\mathfrak{I}\delta\mathfrak{I}\zeta$
Curso académico	$\mathfrak{I}\delta\mathfrak{I}\delta\mathfrak{I}\mathfrak{I}$
Fechas:	$\mathfrak{I}\mathfrak{I}\bar{\mathfrak{m}}\zeta\mathfrak{I}\delta\mathfrak{I}\zeta\acute{\circ}\mathfrak{I}\acute{\epsilon}\bar{\mathfrak{m}}\zeta\mathfrak{I}\delta\mathfrak{I}\zeta$
Universidad o Entidad:	$[\mathfrak{I}\mathfrak{N}\beta\acute{\circ}\beta\bar{\mathfrak{U}}\bar{\mathfrak{U}}\acute{\circ}\times$
Mención Internacional:	$\bar{\mathfrak{O}}\pm$
Mención Industrial:	$\bar{\mathfrak{O}}\pm$
Número de horas	$\delta$
Estado:	$\mathfrak{D}\bar{\mathfrak{O}}^\circ\langle\rangle\mathbb{K}\bar{\iota}\iota'\mathfrak{h}^\circ\bar{\iota}'\iota$

Actividad:  $\bar{\mathfrak{U}}'\iota'\frac{3}{4}\mathfrak{u}\bar{\mathfrak{Q}}\frac{1}{2}\bar{\pi}^2\frac{1}{2}\mathfrak{h}\bar{\mathfrak{Q}}\frac{3}{4}\iota'\mathfrak{H}\mathfrak{K}^\circ\langle\gamma\frac{1}{4}\frac{1}{2}\bar{\iota}\frac{1}{4}\rangle\mathbb{K}\rangle^2\oplus^a\bar{\mathbb{K}}\bar{\iota}\mathbb{K}\frac{1}{2}\rangle^2\bar{\mathfrak{z}}\frac{1}{2}\mathfrak{K}\mathfrak{d}\langle\mathfrak{z}\frac{1}{2}\iota\beta^\circ\frac{1}{2}\bar{\iota}\frac{1}{2}\iota^+$

Descripción:	$\mathfrak{x}^\circ\langle\rangle^2\frac{1}{2}\mathfrak{h}\pm^\circ\neg\rangle\oplus\frac{1}{4}\langle\frac{1}{2}\pm^2\pm^\circ\mathfrak{I}\bar{\mathfrak{Q}}^\circ,\rangle^2\rangle\pm''\mathfrak{h}\bar{\mathfrak{Q}}\neg,\S\frac{1}{4}\bar{\mathfrak{u}}\pm\frac{1}{4}\iota'\bar{\iota}\frac{1}{2}\iota^2\neg\rangle\mathbb{K}\bar{\mathfrak{u}}\frac{1}{4}\bar{\mathfrak{u}}\iota^2\frac{1}{4}^\circ,\pm\pm\iota'\frac{1}{2}\mathfrak{h}^{\neg}\S\pm^\circ\dot{\gamma}\frac{1}{4}\bar{\mathfrak{u}}\mathfrak{N},\S\frac{1}{4}\bar{\mathfrak{u}}\mathbb{K}$
Curso académico	$\mathfrak{I}\delta\mathfrak{I}\delta\mathfrak{I}\mathfrak{I}$
Fechas:	$\mathfrak{I}\acute{\epsilon}\bar{\mathfrak{m}}\bar{\mathfrak{e}}\mathfrak{I}\delta\mathfrak{I}\acute{\epsilon}\acute{\circ}\mathfrak{I}\acute{\epsilon}\bar{\mathfrak{m}}\bar{\mathfrak{e}}\mathfrak{I}\delta\mathfrak{I}\acute{\epsilon}$
Universidad o Entidad:	$\mathfrak{x}\mathbb{K}^{\neg}\mathfrak{u}\pm\frac{1}{2}\dot{\gamma}\iota\bar{\iota}\bar{\mathbb{K}}\S\mathfrak{D}\rangle\bar{\mathfrak{u}}\rangle\pm^{\neg}\mathfrak{u}\frac{1}{2}\acute{\circ}\dot{\gamma}\mathfrak{I}\mathfrak{x}\dot{\gamma}$
País:	$\bar{\mathfrak{U}}\mathfrak{K}^\circ\iota/\iota$
Mención Internacional:	$\bar{\mathfrak{O}}\pm$
Mención Industrial:	$\bar{\mathfrak{O}}\pm$
Número de horas	$\delta$
Estado:	$\mathfrak{D}\bar{\mathfrak{O}}^\circ\langle\rangle\mathbb{K}\bar{\iota}\iota'\mathfrak{h}^\circ\bar{\iota}'\iota$